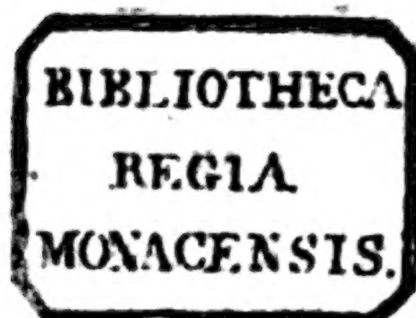
Digitized by Google

J. W. Ritter.



Die Chemie im Felde der Erfahrung.

Von

D. Johann Bartholomä Trommsdorff,
Professor der Chemie und Pharmacie, und Apotheker zu Erfurt.
Mehrerer gelehrten Gesellschaften Mitglied.

Vierter Band.

Erfurt,
in der Henningsschen Buchhandlung
1803.

Systematisches Handbuch

der

gesammten Chemie

zur

Erleichterung des Selbststudiums dieser Wissenschaft.

Von

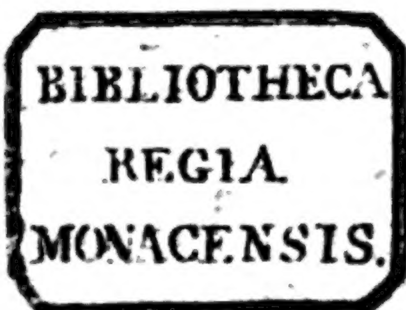
D. Johann Bartholomä Trommsdorff,

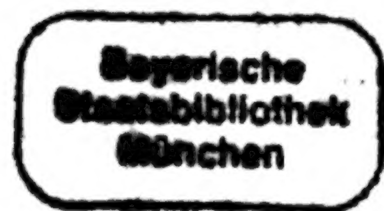
Professor der Chemie und Pharmacie, und Apotheker zu Erfurt.
Mehrerer gelehrten Gesellschaften Mitglied.

Vierter Band.

Reine Chemie.

Erfurt,
in der Henningsschen Buchhandlung
1803.





Tita-

V

Inhalt.

Vierzehnter Abschnitt.

Kobalt

Vierzehnter Abschnitt.

Von den Metallen, einzeln genommen, und ihren Verbindungen mit andern Körpern.

§. 2493.

Wir haben bereits im siebenten Abschnitte die Metalle und ihre Eigenschaften im Allgemeinen abgehandelt, und schreiten nun zur nähern Betrachtung der einzelnen Metalle selbst. Wir werden uns hier nicht darauf einlassen können, ein näheres Detail von der Gewinnung derselben im Großen, und ihrer Bearbeitung auf Hütten zu geben, weil dieses der angewandten Chemie überlassen bleiben muß, blos auf das Wichtigste werden wir allenfalls hindeuten, wenn es zur Deutlichkeit etwas beiträgt. Nöthig ist es indessen, daß wir hier die Darstellung der chemischreinen Metalle, so wie die Ausscheidung derjenigen Metalle lehren, die kein Gegenstand der Bearbeitung im Großen sind.

§. 2494.

Die Metalle lassen sich verschiedentlich eintheilen, je nachdem man diesen oder jenen Gesichtspunkt zum Eintheilungsgrunde wählt. Da indessen dadurch an Deutlichkeit nichts gewonnen wird, so ist die Ordnung, in der die Metalle einzeln betrachtet werden, gleichgültig. Wir werden hier zuerst die edeln, und dann die unedeln Metalle abhandeln.

G o l d.

§. 2495.

Das G o l d (Or. Aurum.) ist ein edles Metall, und an Glanz und Farbe das schönste, und vorzüglichste unter allen. Die Farbe des Goldes ist gelb. Seine Dichtigkeit ist sehr groß, und nach der Platina ist es die dichteste unter allen bekannten Materien. Die Schriftsteller stimmen indessen in der Angabe des specifischen Gewichts des Goldes nicht vollkommen mit einander überein; nach C r o n s t e d t und W a l l e r i u s verhält es sich zum destillirten Wasser wie 19, 640: 1,000; nach L e v i s wie 19, 300 bis 19, 400; nach M u s c h e n b r ö c k wie 19, 649, oder 19, 521, und gewöhnlich setzt man es auf 19, 258. Diese kleine Verschiedenheiten können theils von der größern oder geringern Reinigkeit des Goldes herrühren, theils auch davon, daß man bald geschmolzenes,

bald geschlagenes Gold zur Untersuchung anwandte, theils auch daher, daß man das specifische Gewicht bei verschiedenen Temperaturen bestimmte.

§. 2496.

Die Härte des Goldes ist sehr gering, es läßt sich sehr leicht biegen, und würde sich bey dem Gebrauche als geprägtes Gold sehr bald abnutzen, deshalb wird es mit andern Metallen versetzt, um eine größere Härte zu erlangen. Seine Federkraft ist sehr geringe, daher es auch wenig Klang besitzt. Seine Zähigkeit oder absolute Festigkeit hingegen ist sehr beträchtlich, wird aber doch von einigen Metallen übertroffen (§. 764.). Muschenbröck fand, daß eine Goldstange, die 0, 1 Zoll rheinl. dick war, 500 Pfund tragen konnte. Nach Sickingens Versuchen zerriß ein Goldfaden von 0,3 Linien paris. Dicke, und 2 Fuß Länge von 16 Pfund 9 Unz. 4 Quent. und 60. Gran franz. medic. Gewicht, und nach sieben andern Versuchen von 16 Pfund, 6 Unzen 43,4 Gran.

§. 2497.

Die Dehnbarkeit des Goldes ist zum Erstaunen groß, und übertrifft die aller andern bekannten Metalle, wie das feine Blattgold und die feinen vergoldeten Silberdräthe zu Tressen beweisen. Nach Wallis

rius, Reaumur u. a. Berechnungen kann ein Gran Gold zu einem fünfhundert Fuß langen Faden ausgedehnt werden; eine Unze Gold kann einen silbernen Faden von 444 (franz.) Meilen-Länge übergolden, und ein Gran Blattgold kann eine Fläche von 1400 Quadratzoll bedecken. Bey dem fortgesetzten Hämmern und Dehnen wird das Gold zwar spröder, erhält aber durch das Ausglühen (Anlassen) seine vollkommene Geschmeidigkeit bald wieder.

§. 2498.

Das Gold ist ein guter Wärmeleiter, allein man hat es in Hinsicht dieser Eigenschaft noch nicht hinlänglich untersucht. Es erfordert zum Schmelzen die anfangende Weißglühhitze, die man auf 1300° Fahrenheit oder 32° nach Weedgwood Pyrometer schätzt. Es fließt dabey mit einer schönen Aquamarinfarbe auf der Oberfläche, die einige sehr Unrecht für die Ausdünstung einer besondern flüssigen Materie des Goldes angesehen haben. In den irrdenen Schmelzgefäßen fließt es mit einer konvexen Oberfläche, und bey dem sehr langsamen Erkalten ist es fähig, eine krystallinische Gestalt anzunehmen, und in kurzen vierseitigen Pyramiden oder regelmäßigen Octaedern zu krystallisiren, wie Mongez und Tillet bemerkten, und auch neuerdings Moussin Puschkin.

Fourcroy System. des connoiſ. T. VI. 353. Ueber die Art die edeln Metalle zum Kryſtalliſiren zu bringen; nebſt einigen Bemerkungen über verwandte Gegenſtände; vom Grafen von Muſſin Puſchkin; in von Crells chem. Annal. 1797. B. II. S. 108. ff.

§. 2499.

Das Gold iſt in der Hitze unſerer Ofenfeuer unveränderlich und beſtändig und oxydirt ſich nicht. Kunkel erhielt es in einem Glasofen über einen Monat lang, Bayle über zwey Monate lang im Fluſſe, ohne daß es die geringſte Veränderung erlitte, auch verlohr es nicht einen Gran am Gewichte. Allein dieſe Feuerbeſtändigkeit iſt doch relativ in Rückſicht der angewandten Hitze, denn es iſt jetzt erwieſen, daß das Gold in der Hitze ſehr großer Brenngläſer und Brennſpiegel, auch ſelbſt vor dem Gebläſe mit Sauerſtoffgas wirklich flüchtig iſt. Schon Homberg bemerkte, daß das Gold in dem Brennpunkte einer Trudainiſchen Linſe zu dampfen anfing, und behauptete, daß es ſich endlich in ein violettes Glas verwandelt habe, wogegen man aber Einwürfe machte, und die Entſtehung dieſes Glaſes von der Unterlage herleitete. Macquer wiederholte dieſe Verſuche mit derſelben Linſe in Geſellſchaft mehrerer franzöſiſcher Akademiker; er bemerkte, daß das im Brennpunkte liegende Gold zu rauchen anfieng, und daß dieſer aufſteigende Rauch

eine darüber gehaltene Silberplatte deutlich vergoldete, es fand also eine wahre Verflüchtigung statt. Die geschmolzene Goldkugel kam in eine heftige Rotationsbewegung, auf der Oberfläche erschien eine matte Haut, und in der Mitte setzte sich eine violette Verglasung an. Die Unterlage war Porcellainerde. Macquer glaubt aber doch, daß man aus seinen Versuchen noch nicht auf die Verglasbarkeit des Goldes schließen könne; und allerdings ist es sehr wahrscheinlich, daß sie entweder von fremdartigen Theilen des Goldes, oder der Unterlage hergerührt habe. Vor dem Gebläse mit Sauerstoffgas hat Ehrmann die Verflüchtigung des Goldes ebenfalls bemerkt.

d'Arcet Mém. sur le diamant p. 141. Friedrich Hoffmann Observ. phys. chem. III. 20. *Homberg* Observ. faites par le moyen du verre ardent; in den *Mém. de l'acad. roy. des sc. de Par.* 1702 S. 147., übers. in von Crells chem. Archiv. B. III. S. 267. Eclairciſſement touchant la vitrification de l'or au verre ardent; par *le même*; ebdas. 1707., übers. a. a. O. S. 332. Macquers chym. Wörterb. 2 Ausg. Th. I. 601. 685 ⸗ 93. u. 709 ⸗ 14. Th. III. 239. ff. Ehrmanns Schmelzkunst §. 54.

§. 2500.

Das Gold besitzt weder Geruch noch Geschmack, auch nicht wenn es gerieben oder erhitzt wird. Das

Wasser wirkt nicht auf das Gold, auch selbst in der Glühhitze nicht, wie Herrn von Hauchs Versuche beweisen. Auch weder trockne noch feuchte Luft wirken darauf, und es verliehrt in derselben seinen Glanz nicht, und rostet auch nicht. Zwar wird es bisweilen durch fremdartige Dinge, die in der Luft schweben, auf seiner Oberfläche unscheinbar, und beschmutzt, dieses ist aber kein Rosten zu nennen.

Gold und Säure.

§. 2501.

Weder die Schwefelsäure, noch die schwefligte Säure äußern einige Wirkung auf das metallische Gold, sie mögen im konzentrirten oder im verdünnten Zustande damit zusammenkommen. Die konzentrirte Salpetersäure löset, nach Brandt, das Gold in einer ansehnlichen Hitze, doch nur in geringer Menge auf; Tillet glaubte, daß diese Wirkung mechanisch sey, Guyton aber hält sie für chemisch, und Deyeux glaubt, daß nur die salpetrigte Säure, oder die in der konzentrirten Salpetersäure enthaltene salpetrigte Säure das Gold auflöse. Hildebrandt hat neuerdings auch wieder die Auflöslichkeit des Goldes in Salpetersäure bestätiget, die Menge des aufgelösten Goldes beträgt aber doch äusserst wenig, und es scheidet

sich sehr bald wieder in metallischer Gestalt ab, wenn man die Flüßigkeit dem Sonnenlichte aussetzt. Ein eigentliches krystallisirtes salpetersaures Gold (*Nitrate d'or.* Aurum nitricum) kennt man nicht, und Richter hat sich bemühet, die Unmöglichkeit der Darstellung desselben zu beweisen.

Neue Versuche, die Auflösung des Goldes in Scheidewasser betreffend, von Georg Brandt; in den schwed. Abhandl. J. 1748. B. X. S. 46. ff. Tillet über die Wirkung der Salpetersäure auf feines Gold, wenn man sie lange damit kochen und beynahe darüber einkochen läßt; aus den Mem. de l'acad. roy. des sc. 1780. S. 241. ff. übers. in von Crells chem. Annal. B. II. S. 362. ff. S. 449. ff. De Morveau (Guyton), ist das Gold, welches die kochende Salpetersäure in sich nimmt, wirklich darinne aufgelöst? aus den Nouv. Mém. de l'acad. de Dijon, 1784. Sem. II. S. 133. ff. übers. ebendas. Jahr 1789. B. II. S. 535. ff. Hildebrandt, Beiträge zur chemischen Geschichte des Goldes, in Scherers allgem. Journ. d. Chemie. B. III. S. 178. Revision der Processe in Betreff des Neutralitätsverhältnisses gegen Gold und Platina und der daraus gefolgerten Lebensstoffung dieser beyden Metalle. Beweis der Unmöglichkeit eines Gold- und Platinasalpeters; von J. B. Richter in seiner Abh. über die neuern Gegenstände der Chemie. St. X. S. 1 ff.

§. 2502.

Alle andere Säuren, außer der oxydirten Salzsäure, zeigen eben so wenig, wie die Schwefelsäure, eine Wirkung auf das metallische Gold, ob sie gleich sich mit demselben verbinden, wenn es oxydirt ist, wie wir bald sehen werden. Ein Gemische von Salpetersäure und Salzsäure (§. 521.) löset zwar auch das metallische Gold auf, allein es wird sich zeigen, daß in diesem Auflösungsmittel doch auch nur die oxydirte Salzsäure eigentlich wirksam ist.

§. 2503.

Wenn man in eine gläserne Flasche, die mit einem gläsernen Stöpsel versehen, und mit reiner gasförmiger oxydirter Salzsäure angefüllt ist, Goldblättchen wirft, so verschwindet in kurzem das Gold und wird zu einer gelben Flüssigkeit. Oeffnet man die Flasche unter Wasser, so dringt dasselbe hinein. Wenn man so viel Goldblättchen in die Flasche bringt, als sich auflösen, so kann man eine gesättigte Goldauflösung erhalten, die sich vollkommen mit Wasser verdünnen läßt, herbe und ätzend schmeckt, und eine schöne goldgelbe Farbe besitzt, und die Haut, Federn, Knochen, Elfenbein u. s. w. schön dunkelpurpurfarben färbt. Diese Auflösung des Goldes in oxydirter, gasförmiger Salzsäure geschieht ganz stille, ohne Gas-

entwickelung, und ohne Geräusch. Hr. Scherer will die Entdeckung gemacht haben, daß, wenn die oxydirte Salzsäure recht konzentrirt ist, das hineingebrachte Gold sich entzündet, und zwar mit grüner Flamme; dieses ist indessen ein Irrthum, Scherer wandte zu diesem Versuche sogenanntes Metallgold an, das aber nichts weniger als Gold, sondern blos fein geschlagenes Messing ist.

Scherer, in *Gren's Journal der Physik.* B. VIII. S. 375 ff.

§. 2504.

Die Auflösung des Goldes in oxydirter Salzsäure gibt in der Kälte schöne goldgelbe Krystalle, wenn die Auflösung gesättiget ist, deren Gestalt aber nicht regelmäßig ist. Sie schmecken sehr herbe und ätzend, ziehen an der Luft etwas Feuchtigkeit an, schmelzen in der Hitze, und lassen die Salzsäure fahren, wobey das Gold zurück bleibt, zwar in Gestalt eines gelben Pulvers, das sich aber ohne irgend einen Zusatz wieder zu metallischen Golde zusammenschmelzen läßt, und nur fein zertheiltes metallisches Gold zu seyn scheint. Wenn man die Goldauflösung an freier Luft schnell verdampft, so soll, nach Brandts Erfahrungen, sich ein Theil Gold durch die Salzsäure verflüchtigen, was vielleicht nur ein mechanisches Versprützen

ist. Die Auflösung des Goldes in oxydirter Salzsäure, so wie die erhaltenen Krystalle, sind nichts anders als salzsaures Gold (*Muriate d'or.* Aurum muriaticum). Indem nähmlich die oxydirte Salzsäure mit dem Golde zusammenkömmt, nimmt das Gold den Sauerstoff in sich, und wird zum Goldoxyd, welches sich nun in der entstandenen gemeinen Salzsäure auflöset.

§. 2505.

Auch das mit oxydirter Salzsäure geschwängerte Wasser löset das metallische Gold völlig auf, und zwar um so reichlicher, je mehr es oxydirte Salzsäure enthält. Natürlich erfolgt hier die Auflösung ebenfalls ohne alles Geräusch und Gasentwickelung, weil das Gold hierbey nicht das Wasser zerlegt, sondern sich auf Kosten des Oxygens der oxydirten Salzsäure sättiget, und dann in der Salzsäure auflöset.

§. 2506.

Ein Gemische aus Salpetersäure und Salzsäure oder auch anstatt dieser Säure salzsaurer Salze, z. B. salzsaures Ammoniak, salzsaures Natrum, löset ebenfalls das Gold auf, daher man es auch Goldscheidewasser, Königswasser nennt. Ein jedes dieser Gemische ist indessen nicht gleich wirksam, und das beste

ist eine Mischung aus drey Theilen mäßig starker Salpetersäure und einen Theil konzentrirter Salzsäure. Man trägt das lamellirte und zerschnittene Gold in diese Mischung, und setzt es einer gelinden Wärme aus, worauf es sich dann mit einem mäßigen Aufbrausen auflöst. Das Gas, welches hierbey entweicht, ist nichts als Salpetergas. Die gesättigte Auflösung besitzt eine vortreffliche dunkelgelbe Farbe, und ist klar und durchsichtig, wenn das Gold rein war. Abgeraucht und in die Kälte gestellt gibt sie goldgelbe, unregelmäßige Krystallen, die nichts anders als salzsaures Gold sind. Zwar behauptet Monnet, daß diese Krystalle nur dann erhalten würden, wenn das Goldscheidewasser mit salzsaurem Ammoniak oder salzsauren Natrum bereitet sey; allein man erhält sie auch, wenn das Auflösungsmittel eine bloße Mischung von Salpetersäure und Salzsäure ist, nur muß die Auflösung so sehr als möglich gesättiget seyn. Die freie Salpetersäure macht, daß diese Goldauflösung nicht so gut krystallisirt, wie die aus oxydirter Salzsäure und Gold.

§. 2507.

Daß sich das Gold in einer Mischung aus Salpetersäure und Salzsäure so leicht auflößt, da es doch von jeder dieser Säure allein nicht aufgelößt wird, läßt sich nach dem, was wir oben (§. 521. u. 813.)

angeführt haben, leicht erklären. Die Salpetersäure setzt nähmlich einen Theil ihres Sauerstoffes an die Salzsäure ab, und verwandelt sie in oxydirte Salzsäure, und das Gemische besteht nun aus oxydirter Salzsäure und salpetriger Säure. Erstere gibt ihren erhaltenen Sauerstoff an das Gold ab, und löst als gemeine Salzsäure das entstandene Goldoxyd auf.

§. 2508.

Die Goldauflösung in salpetriger Salzsäure, oder oxygenirter Salzsäure wird auf dem nassen Wege wieder durch Kohle sehr leicht zerlegt, und Gold metallisch daraus niedergeschlagen. Juch löste etwas krystallisirtes salzsaures Gold in destillirtem Wasser auf, und füllte damit eine Glasröhre an, in der sich Stückchen von gepulverter Kohle befanden; nach einiger Zeit war die Auflösung entfärbt worden, und das Gold hatte sich krystallisirt in metallischer Gestalt auf der Kohle abgesetzt. Auch brennender Schwefel, oder überhaupt die schweflichte Säure scheidet das Gold ebenfalls metallisch ab. Selbst der Phosphor zersetzt die Goldauflösung, und wenn man nach Sage eine Stange Phosphor in eine Goldauflösung steckt, so wird sie bald mit einer Goldhaut überzogen.

Versuche über die Wiederherstellung des Goldes, vom Hrn. D. C. W. Juch, in Scherers allgem.

Journ. d. Chemie. B. III. S. 399. ff. Madam Fulhame a. a. O. §. 825. *Sage* im *Journ. de Phys.* T. V. S. 163.

§. 2509.

Die Hydrothionsäure, und das Phosphorwasserstoffgas zersetzen, nach Madam Fulhame, ebenfalls die Goldauflösung. Wenn man krystallisirtes salzsaures Gold in vielem destillirten Wasser auflöset, und damit ein seidenes Band tränkt, und es hernach, noch feucht, in eine Glocke bringt, die mit Phosphorwasserstoffgas angefüllt ist, so wird sehr bald die ganze Oberfläche des Bandes mit metallischem Golde überzogen. Auch fette Oele, und ätherische Oele, selbst Alkohol, und Zucker u. a. Substanzen mehr, stellen das Gold auf nassem Wege wieder her, ohne angewandte Wärme, und auch ohne den Einfluß des Lichts.

Rumford in den Philosoph. Transact. 1798. P. I. übersetzt in Scherers Journ. d. Chem. S. 3. ff. Juch a. a. O. S. 407. Madam Fulhame a. a. O.

§. 2510.

Wenn man die gesättigte Goldauflösung mit Schwefeläther oder jedem andern Aether in einem verstopften Glase schüttelt, so färbt sich der Aether goldgelb, nimmt das Gold in sich, und schwimmt über

der entfärbten Säure; mit der Zeit verdunstet der Aether, und das Gold scheidet sich nun in metallischer Gestalt ab. Das abgeschiedene Gold zeigt, nach Sage, oft eine krystallinische Struktur, und bildet feste, klingende, elastische, glänzende, aus kleinen Polyedern zusammengesetzte Dendritten, bisweilen auch kleine, länglichte, dicke Blätter, mit glänzenden triangulairen Facetten besetzt. Der goldhaltige Aether wurde sonst als Arzneimittel gebraucht, und Goldtinktur, trinkbares Gold (Aurum potabile) genannt.

Sage a. a. O.

§. 2511.

Alle Alkalien und Erden, die Kieselerde ausgenommen, schlagen das Gold aus seiner Auflösung in salpetriger Salzsäure nieder, und zwar in oxydirter Gestalt. Wenn die Goldauflösung viel freie Säure enthält, so erfolgt der Niederschlag nicht sogleich, und nach Hildebrandt kann selbst die Goldauflösung mit den feuerbeständigen ätzenden Alkalien vollkommen gesättiget, ja übersättiget werden, ohne daß sogleich der mindeste Niederschlag erfolgt; erst nach mehreren Stunden zeigt sich ein Niederschlag, der von Zeit zu Zeit allmählich zunimmt. Das Kali und Natrum geben einen Niederschlag von dunkler, fast schwarzer

Farbe, der, wenn er in Wasser verbreitet wird, etwas ins Violette spielt. Richter hält diese Niederschläge nicht für reine Goldoxyde, und behauptet, daß es überhaupt nicht möglich sey, ein reines Goldoxyd darzustellen.

Hildebrandt Beiträge zur chem. Gesch. des Goldes; in Scherers allg. Journal der Chemie. B. I. S. 650. Richter a. a. O. S. 10.

§. 2512.

Nach Bergmann hat das durch ätzendes Kali aus der Goldauflösung gefällte, und sorgfältig ausgewaschene Goldoxyd etwa 0, 1 Gewichtszunahme, eine dunkelrothe Farbe, und läßt sich ohne Zusatz von andern Körpern im Glühfeuer leicht wieder in metallisches Gold verwandeln. Auch die kohlenstoffsauren Alkalien und Erden schlagen das Gold aus seiner Auflösung mit einer mehr oder weniger schmutzig gelben Farbe nieder, und diese Niederschläge enthalten etwas Kohlenstoffsäure, jedoch sehr wenig.

§. 2513.

Die Auflösung der Kieselerde in Kali oder Natrum (Kieselfeuchtigkeit) schlägt auch die Goldauflösung nieder. Der Präcipitat besteht aus Goldoxyd und

und Kieselerde, läßt sich mit dem Glas zusammen schmelzen, und ertheilt ihm eine gelbe Farbe.

§. 2514.

Das Ammoniak, sowohl das reine als auch das kohlenstoffsaure zersetzen die Goldauflösung, und zwar schneller, als die feuerbeständigen Alkalien. Es entsteht ein gelblicher Niederschlag, der auch nach dem sorgfältigsten Auswaschen und Trocknen dennoch 0,25. mehr am Gewicht beträgt, als das aufgelößte Gold. Dieser Niederschlag besitzt die höchstmerkwürdige Eigenschaft, wenn er einer trocknen Hitze ausgesetzt wird, die einige Grade den Siedpunkt des Wassers übersteigt, sich mit einem äußerst heftigen Knalle zu entzünden. Man hat ihm daher den Namen Knallgold, Platzgold (*Aurum fulminans*, *pulvis* chrysoceraunius) ertheilt.

§. 2515.

Um dieses Knallgold zu bereiten, verfährt man am besten so, daß man eine gesättigte Goldauflösung in salpetrigter Salzsäure mit destillirtem Wasser verdünnt, und dann so lange mit wäßrigem kohlenstoffsaurem Ammoniak versetzt, bis kein Niederschlag mehr erscheint. Man muß sich indessen hüten, zu viel Ammoniak hinzu

zusetzen, weil sonst ein Theil des Niederschlags wieder aufgelößt wird. Den Niederschlag wäscht man oft mit heissem destillirten Wasser aus, sammelt ihn im Filtro, und läßt ihn sorgfältig an der blosen Luft austrocknen. Man muß ihn aber ja nicht reiben oder drücken, und ihn nie in eine Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpfel, sondern blos in einem kleinen mit Papier verbundenen Glase aufbewahren, denn man hat sehr traurige Beispiele, daß sich dieses Präparat oft durch bloses Reiben entzündet hat, und die Gewalt, die es bei seiner Explosion ausübt, ist fürchterlich.

§. 2516.

Man kann dieses Knallgold auch erhalten, wenn man das Gold in einer Mischung aus Salpetersäure und salzsaurem Ammoniak auflößt, und durch ätzendes Kali oder Natrum präcipitirt, oder auch wenn man den durch salzsaure ätzende Alkalien erhaltenen Niederschlag in ein Gefäß mit Ammoniakgas sperrt, oder auch mit wäßrigem ätzenden Ammoniak digerirt, und nachher trocknet. Ja man hat Beispiele, daß der durch ätzende Alkalien erhaltene nicht knallende Niederschlag sich in Knallgold verwandelte, wenn er eine Zeitlang an Orten aufbewahrt wurde, in deren Atmosphäre sich bisweilen Ammoniak verbreitete.

§. 2517.

Das Knallgold bedarf, um zu explodiren, keiner Anzündung durch einen glühenden Körper, man darf es z. B. blos in einem Löffel über einer Lichtflamme erhitzen, oder stark reiben, um die Explosion hervorzubringen. Je besser es ausgewaschen ist, desto leichter explodirt es. Das Knallgold, welches blos mit kaltem Wasser abgewaschen ist, explodirt später, aber mit einer hellen Flamme.

§. 2518.

Bergmann's vortreffliche Versuche lehren uns die Natur dieses merkwürdigen Präparats am besten kennen. Er untersuchte zuerst die Eigenschaften des Knallgoldes. Es besitzt keinen Geschmack, und lößt sich im kochenden Wasser nicht auf, wenn es ganz ausgewaschen ist. In dem Augenblicke, wo es explodirt, bemerkt man, daß es schwärzlich wird, und zugleich bricht eine schwache Flamme mit einem sehr heftigen Knalle hervor. Die explodirende Kraft wirkt nach allen Seiten; wenn man zehn bis zwölf Gran Knallgold in einen blechernen Löffel legt, und mit einem schweren Steine bedeckt, so findet man nach dem Abknallen den Löffel durchbohrt, und den Stein herabgeworfen. Löffel von Kupfer oder Silber

werden dabei an verschiedenen Stellen vergoldet. Brennt man das Knallgold zwischen lockerm Papier ab, so findet man theils ein röthliches, oder violettes Pulver theils einen bräunlichen Staub, der bei dem Glätten den Metallglanz annimmt. Wenn das Knallgold in einer starken, genau verschlossenen, und mit ihrer Mündung unter Wasser getauchten Röhre entzündet wird, so entwickelt sich Stickstoffgas, und das Gold findet man wiederhergestellt. In sehr starken metallenen Kugeln eingeschlossen, erlangt das Knallgold über dem Feuer seine Metallgestalt wieder, ohne zu explodiren, und ohne die Kugel zu zersprengen. Durch öftres Kochen mit ätzendem Kali soll das Knallgold, nach Bergmann, so leicht entzündlich werden, daß es durch bloses leichtes Berühren mit einem Stückchen Papier sich entzündet. Wenn es mit Wasser befeuchtet ist, so platzt es nicht auf einmal, sondern nach und nach ab, so wie es trocken wird.

Torb. Bergmann, resp. *Car. Andr. Plomgren* diss. chem. de calce auri fulminante. Ups. 1769. 4. und in seinen *Opuscul. phys. chem. Vol. II.* S. 133. ff.

§. 2519.

Nach Bergman kann man dem Knallgolde seine explodirende Kräfte auf verschiedene Art rauben;

1) ohne Zusatz für sich allein, wenn man es zu öfternmalen nach und nach einer solchen Hitze aussetzt, die der zum Abknallen nöthigen sehr nahe kömmt; es wird dabei endlich schwarz, und hört auf Knallgold zu seyn. Dazu gehört indessen äusserst viele Geduld und Vorsicht, und man muß das geringste Umrühren oder Reiben verhüten. 2) Durch einen Zusatz einer trocknen, pulverartigen Materie, womit das Knallgold innigst gemengt und zertheilt wird. 3) Dadurch, daß man das Knallgold in fließenden Schwefel trägt, oder auch zwei Theile Schwefel behutsam darüber abbrennt. Auch mit etwas Oel hat es Sage ohne Knall wieder hergestellt. Aetzendes, flüssiges Kali wirkt nicht auf das Knallgold, trocknes wirkt darauf wie jede pulverige Substanz, durch Vertheilung. Alles Knallgold, welches seine fulminirende Eigenschaft verlohren hat, läßt sich nun ohne Zusatz im Tiegel wieder in metallisches Gold verwandeln.

§. 2520.

Wenn man recht gut ausgewaschenes Knallgold mit Schwefelsäure aus einer Retorte destillirt, so erhält man schwefelsaures Ammoniak, und das Knallgold verliert seine fulminirenden Kräfte. Dieses geschieht auch durch bloße Digestion mit konzentrirter, nicht aber mit verdünnter Schwefelsäure.

§. 2521.

Aus allen diesen Erfahrungen ergiebt sich nun offenbar, daß das Knallgold Ammoniak enthält, oder aus Ammoniak und Goldoxyd besteht, daher es denn auch schicklicher ammoniakhaltiges Goldoxyd (Oxide d'or ammoniacale. Auricum ammoniacale) genennt wird. Wie aber bringt nun das Ammoniak diese Wirkungen hervor? ich erkläre mir die Wirkung durch das Spiel mehrerer Verwandtschaften, die hierbei thätig werden, nähmlich 1) die Verwandschaft des Oxygens des Goldoxyds zum Hydrogen des Ammoniaks, 2) die Verwandtschaft des Stickstoffes des Ammoniaks zum Wärmestoffe, welche beide dadurch unterstützt werden, daß d s Gold, so wie jedes edle Metall, eine so geringe Affinität zum Sauerstoff besitzt. In der erhöhten Temperatur verbindet sich daher der Sauerstoff des Goldoxyds mit dem Wasserstoffe des Ammoniaks zu Wasser, welches höchst wahrscheinlich als Dampf frei wird, der Stickstoff des Ammoniaks entweicht als Stickstoffgas, und das Gold wird wiederhergestellt.

Die ältern Meinungen über die Natur des ammoniakalischen Goldoxydes findet man in folgenden Schriften: Fr. Hoffmanni experimenta, quae auri naturam atque proprietates declarant; in seinen obs. phys. chem. S.

368. *Black* in den Essay and obs. read before a society in Edinbourgh, Vol. II. Baumé's erläutert. Experimentalchemie. Th. III. S. 28. ff. Macquers chemisch. Wörterbuch. 2. Ausg Th III. S. 568. Scheele von Luft und Feuer S. 116. ff. Wieglebs Handb der Chemie. B. I. §. 555. Erklärung des Knallgoldes, in Ingenhouß vermischten Schriften. *Chr. G. Eschenbach* de quibusdam auri calcib. et solibus mercurial. obs. Lips. 1785 4. Versuche über das Knallgold; vom Hrn. von Martinovich; in von Crells Beitr. zu den chem. Annal. B. IV. S. 149. ff. Fortsetz. in den chem. Annal. 1790. B. II. S. 98. ff. S. 202. ff. *Fourcroy* System. des connaiss. T. VI. S. 386. ff.

§. 2522.

Der ätzende Kalk und Baryt schlagen aus der Goldauflösung einen dunkeln Präcipitat nieder, der aber nicht knallend ist. Auch die Niederschläge, welche durch die Erden in der Goldauflösung hervorgebracht werden, und die mehrentheils gelblicht gefärbt sind, knallen in der Hitze nicht, und lassen sich, wie alle Goldoxyde, im bloßen Feuer ohne Zusatz wieder herstellen. In verschlossenen Gefäßen, die mit dem pnevmatischen Apparate verbunden sind, geben sie dabei Sauerstoffgas von sich.

§. 2523.

So wenig nun auch das metallische Gold von den meisten Säuren angegriffen wird, so löset sich doch das durch ätzende Alkalien erhaltene Goldoxyd in allen Säuren auf, und giebt damit besondere metallische Goldsalze, die aber noch bey weitem nicht alle gehörig bekannt und untersucht sind. Die gelben Goldoxyde werden purpurfarben, wenn sie, nach Fourcroy, dem Lichte ausgesetzt werden, und lösen sich dann nicht mehr in allen Säuren auf. Wahrscheinlich erhalten sie zu wenig Sauerstoff, um von den Säuren aufgenommen werden zu können.

§. 2524.

Die Schwefelsäure löst das Goldoxyd nicht auf, wenn sie mit Wasser verdünnt ist, und selbst die konzentrirte nimmt sehr wenig davon auf, und liefert kein krystallisirbares schwefelsaures Gold (Sulfate d'or. Aurum sulphuricum). Hildebrandt kochte Goldoxyd mit konzentrirter Schwefelsäure, und fand dabei einen Theil des Goldes wieder hergestellt. Die schwefligte Säure wird das Goldoxyd wahrscheinlich wieder desoxydiren, ohne damit eine Verbindung einzugehen.

Hildebrandt a. a. O. S. 653 ff.

§. 2525.

Die Salpetersäure löste, nach Hildebrandt, das aus der salpetrigten Salzsäure durch Kali gefällte Goldoxyd nur in sehr geringer Menge auf. Nach meinen Versuchen scheidet sich das aufgelöste Goldoxyd bei dem Verdunsten größtentheils wieder aus, und giebt kein krystallisirbares salpetersaures Gold (Nitrate d'or. Aurum nitricum). Die Wirkung der salpetrigten Säure auf das Goldoxyd verdient erst noch geprüft zu werden.

Hildebrandt a. a. O. S. 177.

§. 2526.

Die Phosphorsäure löset das Goldoxyd leicht auf, und das entstandene phosphorsaure Gold (Phosphate d'or. Aurum phosphoricum) läßt sich im Feuer zu einem schönen, hellrothen, zerfließlichen Glase schmelzen. Die nähern Eigenschaften dieser Verbindung sind noch unbekannt. Die phosphorigte Säure schlägt, nach Marggraf, das Gold aus seiner Auflösung in salpetrigter Salzsäure metallisch nieder, und wahrscheinlich zersetzt sie auch das aus den Säuren gefällte Goldoxyd.

§. 2527.

Die Arseniksäure ist in Rücksicht ihrer Wirkung auf das Goldoxyd noch nicht näher untersucht worden,

und ein arseniksaures Gold (Arseniate d'or. Aurum arsenicicum) ist noch unbekannt. Auf das metallische Gold wirkt die Arseniksäure nicht, auch eine Mischung aus Arseniksäure und Salzsäure, oder Salpetersäure löst das Gold nicht auf. Nach den Dijoner Akademikern schlägt das arseniksaure Natrum die Goldauflösung metallisch nieder.

Morveau, Maret und Durande Anfangsgr. der theoret. und praktischen Chemie. Th. II. S. 223. ff.

§. 2528.

Die arsenigte Säure äußert auf nassem Wege keine Auflösung auf das Goldoxyd. Neumann bemerkte aber, daß eine Lösung der arsenigten Säure in Wasser das Gold aus seiner Auflösung mit einer gelben Farbe niederschlägt; dieser Niederschlag, der wahrscheinlich arsenigtsaures Gold (Arsenite d'or. Aurum arsenicosum) ist, ist seinen Eigenschaften nach noch unbekannt. Auch das arsenigtsaure Kali bringt einen Niederschlag hervor. Das arsenigtsaure Ammoniak (§. 1155.) schlägt das Gold auch nieder, der Präcipitat explodirt aber im Feuer nicht wie das Knallgold.

§. 2529.

Die Wirkungen der Molybdänsäure, der Wolframsäure und der Chromiumsäure auf das Goldoxyd sind

noch nicht bekannt, und eben so wenig das Verhalten der Kobaldsäure. Die in Wasser gelöste Kohlenstoffsäure scheint auf die Goldoxyde gar keine Wirkung zu äussern.

§. 2530.

Die Essigsäure nimmt das Goldoxyd bei dem Kochen in sich, allein das daraus entstehende essigsaure Gold (Acetate d'or. Aurum aceticum) ist noch nicht hinlänglich bekannt. Die Sauerkleesäure giebt mit dem Goldoxyde das sauerkleesaure Gold (Oxalate d'or. Aurum oxalicum), ein schwerauflösliches Salz. Das korksaure Gold (Suberate d'or. Aurum subericum) und das äpfelsaure Gold (Malate d'or. Aurum malicum) sind noch ganz unbekannt. Die Citronensäure und die Weinsteinsäure verbinden sich beide mit dem Goldoxyde, allein man kennt weder das weinsteinsaure Gold (Tartrate d'or. Aurum tartaricum) noch das citronensaure Gold (Citrate d'or. Aurum citricum) genauer.

§. 2531.

Die reine Gallussäure ist in Rücksicht ihrer Wirkung auf das Gold noch nicht geprüft worden; die Galläpfeltinktur fällt zwar das Gold aus der salpe-

trigten Salzsäure zum Theil als ein metallisches Häutchen, zum Theil als einen purpurfarbnen Niederschlag, der endlich braunroth wird, und den man für gallussaures Gold (Gallate d'or. Aurum gallaceum) hält; allein es verdienet erst noch untersucht zu werden, ob die reine Gallussäure denselben Niederschlag hervorbringt, oder ob dieser nicht vielmehr ein mit Adstringens verbundenes Goldoxyd (Tannate d'or), oder eine dreifache Verbindung aus Goldoxyd, Gallussäure und Adstringens ist. In den Säuren ist dieser Niederschlag auflöslich, welches freilich auf die Abwesenheit des Adstringens schließen läßt, und im Glühfeuer erhält man daraus metallisches Gold.

Fr. Aug. Cartheuser de praecipitatione metallorum per vegetabilia adstringentia annotationes quaedam; in den Act. soc. hall. 1771. S. 60. ff. übers. in dem neuen Hamb. Magaz. B. XII. S. 138. ff. Morveau, Maret und Durande a. a. O. Th. III. S. 306.

§. 2532.

Die Benzoesäure löset, nach meinen Erfahrungen, das Goldoxyd mit Hülfe des Wassers in der Siedhitze in geringer Menge auf, und liefert damit das benzoesaure Gold (Benzoate d'or. Aurum benzoicum.), welches zu etwas schwerölichen Kry=

stallen anschießt, die an der Luft beständig bleiben, und durch Kalziniren das Gold metallisch zurücklassen.

Trommsdorff in seinem Journ. d. Pharmac. B. I. St. 1. S. 172. ff.

§. 2533.

Das börnsteinsaure Gold (Succinate d'or. Aurum succinicum), das milchzuckersaure Gold (Sacholate d'or. Aurum sacholacticum.), und das ameisensaure Gold (Formiate d'or. Aurum formicicum.), sind noch unbekannt.

§. 2534.

Die Fettsäure löset, nach Crell, das Goldoxyd auf, und bildet damit das fettsaure Gold (Sebate d'or. Aurum sebacicum.), welches in kleine bräunliche Krystallen, von einer unbestimmten Gestalt, anschießt. Auch löste eine Mischung von Fettsäure und Salpetersäure das metallische Gold auf, und aus einer Auflösung des salzsauren Goldes erfolgte durch Fettsäure ein gelblicher Niederschlag.

von Crell in seinem chem. Journ. Th. IV. S. 53. ff. u. 62. f.

§. 2535.

Die Wirkung der reinen Blausäure auf das Goldoxyd ist noch unbekannt. Aus einer gesättigten Auflösung des Goldes schlägt das reine blausaure Kali anfangs nichts nieder, allein nach einiger Zeit entsteht doch ein weißlicher Niederschlag, der blausaures Gold (Prussiate d'or. Aurum borussicum) ist. Bei einem Uebermaße von blausaurem Kali löset sich dasselbe leicht wieder auf. Auch das Goldoxyd löst sich in dem blausauren Kali auf, und bildet damit eine dreifache Verbindung (Kali borussicum auratum).

Andr. Siegm. Marggraf von der Solution verschiedener Metalle in einem mit Wasser aufgelösten Alkali; im I. B. seiner chem. Schrift. S. 122.

§. 2536.

Das blasensteinsaure Gold (Urate d'or. Aurum uricum) kennt man so wenig, als das hydrothionsaure Gold (Hydrothionate d'or. Aurum hydrothionicnm). Wahrscheinlich zersetzt die Hydrothionsäure das Goldoxyd, und verwandelt es wieder in metallisches Gold.

§. 2537.

Die Salzsäure löset das Goldoxyd sehr schnell auf, und giebt damit das salzsaure Gold, welches wir bereits

vorhin abgehandelt haben. Die Flußsäure löst das Goldoxyd auf, und liefert damit das flußsaure Gold (Fluate d'or. Aurum fluoricum), das aber kaum mehr als dem Namen nach bekannt ist. Dieses ist auch der Fall mit dem boraxsauren Golde (Borate d'or. Aurum boracicum).

§. 2538.

Die Verwandtschaftsfolge der Säuren gegen das Goldoxyd bedarf noch vieler Berichtigung; bis jetzt hat man folgende angegeben: Gallussäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Arsenikſäure, Flußsäure, Weinsteinsäure Phosphorsäure, Benzoesäure, Korksäure, Essigsäure, Blausäure, Kohlenstoffsäure (?).

Gold und einige andere Körper.

§. 2539.

Weder die ätzenden, noch die kohlenstoffsauren Alkalien greifen das Gold an, sie mögen damit auf nassem oder auf trocknem Wege behandelt werden. Das Goldoxyd hingegen scheint in ätzenden Alkalien etwas auflöslich zu seyn, indessen müssen fernere Versuche dieses erst genauer bestimmen. Hr. Bucholz sagte mir: daß die siedende Barytlösung das Goldoxyd in beträchtlicher Menge auflöst. Das ätzende Ammoniak

nimmt das Goldoxyd in sich, allein durch Ausstellen an die Luft, oder bloses gelindes Verdunsten fällt es daraus wieder als Knallgold nieder. Die Erden zeigen weder auf trocknem noch auf nassem Wege einige Wirkung auf das metallische Gold.

§. 2540.

Weder die fetten Oele, noch der Alkohol, noch der Aether wirken auf das metallische Gold; daß letzterer das oxydirte Gold aus seiner Auflösung in sich nimmt, haben wir schon weiter oben erzählt. Auch selbst leichtflüßige ätherische Oele, z. B. das Rosmarinöl und Terpentinöl, thun dieses, aber sie halten das Goldoxyd gar nicht lange aufgelöst, sondern setzen es bald wieder als metallisches Gold ab.

§. 2541.

Die Salze wirken nicht auf das Gold. Tennant will zwar eine Wirkung des salpetersauren Kali auf das Gold auf trocknem Wege wahrgenommen haben, womit aber Fourcroy nicht übereinstimmt. Ob aber die wirksamen oxydirtsalzsauren Salze nicht auf trocknem Wege das Gold oxydiren, verdienet doch noch näher geprüft zu werden. Eine Mischung von schwefelsaurer Thonerde, salpetersaurem Kali und salzsauren Natrum, in Wasser gelöst, nehmen bei dem Kochen das metalli-

sche

sche Gold in sich. Merkwürdig ist es, daß boraxsaures Natrum, und reine Boraxsäure das Gold im Flusse blässer machen, salpetersaures Kali und salzsaures Natrum aber ihm durch Schmelzen die Farbe wieder ertheilen. Das Goldoxyd färbt in geringer Menge die Glasflüsse rubinroth.

§. 2542.

Schwefel und Gold vereinigen sich durch Schmelzen nicht mit einander, aber das trockne Schwefelkali und Schwefelnatrum lösen das Gold vollkommen auf, so daß es selbst bey zugesetztem Wasser mit durch das Seihepapier geht. Durch eine Säure läßt sich das Gold zugleich mit dem Schwefel daraus niederschlagen, und wenn man den Schwefel dann abbrennt, so bleibt das reine Gold zurück. Die Hydrothionschwefelalkalien schlagen das Gold aus seinen Auflösungen in Säuren nieder, und der Niederschlag ist wahrscheinlich ein Hydrothionschwefelgold, wenn anders nicht das Goldoxyd schon die Hydrothionsäure zersetzt. Wenn man diese Niederschläge glühet, so bleibt reines metallisches Gold zurück.

§. 2543.

Auch mit dem Phosphor läßt sich das Gold nach Pelletiers Versuchen verbinden, wenn man vier

Theile Goldstaub, mit acht Theilen trockner glasartiger Phosphorsäure, und einem Theil Kohlenpulver in einem verdeckten Tiegel schmelzt, damit das Gold in den Fluß kömmt. Sonst kann man auch das Gold bis zum Rothglühen erhitzen, und nun mit einer langen Zange wohlgetrockneten Phosphor in kleinen Stückchen in den Tiegel werfen, und wenn das Gold in Fluß gekommen ist, noch einige Stückchen Phosphor nachtragen, und den Tiegel schnell aus dem Feuer nehmen. Obgleich der größte Theil des Phosphors sich verflüchtiget, und nur ein kleiner Theil mit dem Golde verbunden bleibt, so unterscheidet sich dieses Phosphorgold (Phosphure d'or. Aurum phosphoratum) doch sehr vom reinen Golde, es ist weit blasser und weisser von Farbe, körnig im Bruche, und so spröde, daß es unter dem Hammer zerspringt. Durch fortgesetztes Schmelzen verflüchtiget sich endlich aller Phosphor, und das Gold bleibt wieder im reinen metallischen Zustande zurück.

Pelletier a. a. O. §. 845.

§. 2544.

Mit dem Kohlenstoffe scheint das Gold keine Verbindung einzugehen, wenigstens wird es durch Glühen mit kohlenstoffhaltigen Dingen keinesweges verändert. Auch der Stickstoff und Wasserstoff verbinden sich nicht mit dem Golde.

Das Gold findet man in der Natur entweder im gediegenen Zustande rein, oder mit etwas Silber oder Kupfer verbunden, oder verlarvt in Verbindung mit Silber, Eisen, Blei, Schwefel, oder Silber, Tellur und Schwefel u. s. w. Die Darstellung eines chemisch-reinen Goldes aus dem käuflichen Golde wird in der Folge vorkommen.

Platina.

§. 2545.

Die Platina (Le platine. Platina) ist ein edles Metall, das im reinen Zustande eine silberweisse Farbe und einen trefflichen Glanz besitzt. Es ist zuerst im Jahr 1748 durch Antonio de Ulloa, einen spanischen Mathematiker, bekannt geworden. Charles Wood, ein englischer Metallurg, schickte es im folgenden Jahre zuerst nach England, und beschrieb in den Jahren 1749 und 1750 einige Versuche, die er mit diesem neuen Metalle angestellt hatte. Scheffer in Schweden, der nur eine kleine Quantität dieses Metalles erhielt, entdeckte durch seine scharfsinnige Art zu experimentiren im Jahr 1752 fast alle vorzügliche Eigenschaften dieses Metalles. Zu gleicher Zeit beschäftigte sich auch Lewis in England mit der Untersuchung desselben. Nachher haben sich mehrere verdienstvolle Chemiker mit der Untersuchung der Platina beschäftiget, wohin vorzüglich Marggraf (im Jahr 1757) Macquer und Baume (1758) Milly und Guyton (kurz darauf), Berg-

mann (1777), der Graf von Sickingen (1781), und in den neuern Zeiten Achard, Lavoisier, Moussin Pouschkin, Proust u. a. m. gehören.

Das weiße Gold, oder das siebente Metall, beschrieben von Heinr. Theod. Scheffer; in den Abhandl. der königl. schwed. Akadem. der Wissensch. B. XIV. J. 1725. S. 275. und B. XIX. Jahr 1757 S. 303 ff. Experimental examination of white metallical substance, said to be found in the Gold-Mines of the spanish Westindies and there known by the appellation of platina, by *Will. Lewis*; in den philos. Transact. Vol. XLVIII. P. II. S. 638 ff. ferner Vol. L. I. S. 148 ff. Will Lewis Historie der Platina in den phys. chym. Abhandl. B. II. Berlin 1767. 8 S. 231. Le platine ou l'or blanc, ou le huitième métal, à Paris 1758. 12. Andr. Sieg. Marggrafs Versuche mit dem neuen mineralisch. Körper, Platina del Pinto genannt; im I. Th. seiner chymisch. Schrift. S. 1 ff. Memoire sur un nouveau métal connu sous le nom d'or blanc, ou de platine, par M. *Macquer*; in den Mém. de l'acad. roy. des sc. 1758. S. 119. Dessen chymisches Wörterbuch Th. III. S. 536 ff. Beaume erläut. Experimentalchem. Th III. S. 127. Einige Versuche und Anmerk. über die Platina del Pinto, von A. Fr. Cronstedt; in den schwed. Abhandl. J. 1764. B. XXVI. S. 228 ff. Joh. Gottsch. Wallerius; ebend. 1765. Tom. XXVII. S. 167. *Torb. Bergmann*

de platina, in seinen *opuscul. physic. chem.* Vol. II S. 166. (Des Herrn Grafen von Sickingen) Versuche über die Platina. Mannheim 1782. 8. Beitrag zu den bisher mit der Platina angestellten Versuchen, vom Hn. Wiegleb; in von Crells neuest. Entdeckungen Th. XII. S. 111. *Buffon* Suppl. à l'histoire naturelle T II. S. 40. Des Hrn. Morveau Schreiben an den Grafen von Büffon 2c. über die Schmelzbark. 2c. der Platina; in den Sammlungen brauchb. Abhandl. aus Roziers Beob. B. II. S. 361 *Du platine*, in *Fourcroy System. des connoissances chim.* T. VI. S. 402 ff. Experiences sur le platine, par D. *Louis Proust*; in den *Annal. de chim.* Tom. XXXVIII. S. 146, übers. aus den Annal. de historia natural. Madrid 1799. N. 1. Diese vortreffliche Abhandlung enthält eine musterhafte Untersuchung der rohen Platina. Die andern Schriften sind unter den §. 3. angeführt.

§. 2546.

Man hat die Platina bis jetzt blos in den Goldgruben von Santa Fe' bey Carthagena und dem Dorfe Choco in der Nähe des Flusses Pinto in Peru in Amerika gefunden. Man erhält sie in Gestalt kleiner Körner, oder flacher kleiner Schuppen, die eine graulichweiße Farbe besitzen, und noch nicht das reine Platinametall sind, außerdem sind sie auch noch mit einem eisenhaltigen Sande, auch wohl mit Golde und Queck-

silber verunreiniget. Es ist mehr als zu wahrscheinlich, daß die Platina in der Gestalt, wie wir sie erhalten, nicht in den Gruben vorkömmt, sondern daß sie vielmehr schon eine äußere Behandlung bey dem Zerpochen des Gesteins erlitten hat. Man glaubt, daß sie mit dem Gold zusammenbreche, und von diesem durch das Verquicken geschieden werde; indessen sind darüber noch keine zuverläßigen Nachrichten bekannt.

Der Name Platina ist spanisch, und das Diminutivum von Plata (Silber), sie hat ihn vermuthlich wegen ihrer weißen Farbe, und der kleinen Massen, worin sie vorkömmt, erhalten. Einige Chemiker haben sie auch weißes Gold genannt. Im vererzten Zustande hat man sie noch nicht gefunden. So lange wie die Spanier einzig und allein im Besitze dieses Metalles bleiben, wird es wahrscheinlich seinen hohen Preis behalten, denn die spanische Regierung läßt alle erhaltene Platina ins Meer stürzen.

§. 2547.

Die Platina ist äußerst schwer zu reinigen und vom Eisen zu befreien, daher fällt ihr specifisches Gewicht sehr verschieden aus, nachdem sie mehr oder weniger rein ist; die reinste Platina verhält sich nach des Grafen von Sickingen Versuchen gegen reines destillirtes Wasser wie 21,061 zu 1,000, und Brisson setzt das specifische Gewicht der geschmiedeten Platina auf 20,236, sie ist demnach die dichteste von allen bekannten Materien. Die von allen fremdartigen Theilen, und von allem Eisen befreiete Platina

glänzt wie das reinste Silber, nimmt eine vortreffliche Politur an, läßt sich hämmern und dehnen, sich zu dünnen Blättchen schlagen, und zum feinsten Drahte ziehen. Das Eisen hingegen verhindert ihre Dehnbarkeit gar sehr, und macht sie spröde.

§. 2548.

An Zähigkeit oder absoluter Festigkeit übertrifft die reine Platina selbst das Gold; nach Sickingens Versuchen trug ein Platinadraht von 0,3 Liniendicke und zwei Fuß Länge 28 Pfund, 7 Unzen 3 Quenten 65,71 Grän. Nach Guytons neuern darüber angestellten Versuchen ist diese Zähigkeit noch größer: ein Draht von reiner Platina, der im Durchmesser zwei Millimeter (0,886591 alte paris. Lin.) und in der Länge 11,175 Centimeter hatte, und 8,372 Grammen wog, trug eine Last von 118,850 Kilogrammen (243 Pfund) ehe er zerriß; bei einem zweiten Versuche riß die Probe von 116,87 Kilogram. (239 Pf) aber der Draht zeigte Spuren von Verdrehung, endlich bei einer dritten Probe trug derselbe Draht 124,69 Kilogr. (255 Pfund), ehe er zerriß.

Examen de quelques propriétés du platine; par le cyt. *Guyton;* in den Annal. de chim. T. XXV. S. 3 ff.

§. 2549.

Die Härte der Platina ist größer, als die des Kupfers aber, geringer als die vom Eisen, und ihre Elastizität beträchtlich, daher besitzt dieses Metall auch einen schönen hellen Klang.

§. 2550.

Die reine Platina ist nur in sehr kleinen Massen in unsern Oefen und bey dem allerheftigsten Feuer, und einer Hitze, die nur durch das stärkste Gebläse erreicht werden kann, schmelzbar; im Brennpunkte sehr großer Brennspiegel und Linsen schmelzt sie, verdampft aber nicht wie das Gold, und leidet auch sonst keine Veränderung. *Guyton* schätzt die Hitze, wobey die Platina fließt, auf $160 + x^{\circ}$, das ist ein noch unbekannter Grad, oder eine Hitze, welche die letzte Gränze des Weedwoodschen Pyrometers übersteigt. Auch vor dem Gebläse mit Sauerstoffgas schmelzt sie, in kleinen Massen. Sonst ist die Platina, wie alle Metalle, ein sehr guter Wärmeleiter, und erhitzt sich im Feuer sehr schnell. Der Bürger *Borda* fand durch genaue Versuche, daß ihre Ausdehnung dabei $\frac{1}{92000}$ für einen Grad des Reaumurschen Wärmemessers, und $\frac{1}{116000}$ für einen Grad des Decimalthermometers war.

§. 2551.

Die Platina besitzt die vortreffliche Eigenschaft, sich im Glühen schweißen zu lassen, wenn sie rein ist, eine Eigenschaft, die, außer dem Eisen, keinem andern Metalle zukömmt. So strengflüssig als sie auch für sich ist, so leicht läßt sie sich doch mit verschiedenen andern Metallen zusammenschmelzen, und auch mit andren Stoffen, wovon man sehr nützliche Anwendungen machen kann, wie wir nachher sehen werden. Da die Platina im Feuer nicht oxydirt wird, so gehört sie mit Recht unter die edlen Metalle.

Guyton a. a. O. *d'Arcet* mém. sur l'action d'un feu egal S. 119 Sec. mém. S. 153. Sickingen in von Crells neuest. Entd. Th. VI. S. 141 ff. Einige Versuche mit der Platina in Porcellanöfen, von Lor. v. Crell; in dessen chem. Annal. J. 1784. B. I. S. 328. Ehrmanns Schmelzkunst §. 57. Experiences sur la platine, par *Th. Willis*; in de la *Methéries obs. sur la phys.*, übers. in von Crells chem. Annal. 1790. I. S. 242 ff. von Ruprecht, ebend. B. II. S. 387. *Fourcroy* a. a. O. S. 405 ff.

§. 2552.

Die Platina besitzt weder Geruch, noch Geschmack, auch nicht wenn sie erhitzt oder gerieben wird. Luft und Wasser wirken nicht darauf, und berauben sie ih-

res Glanzes nicht, auch im glühenden Zustande zersetzt die Platina das Wasser nicht.

Platina und Säuren.

§. 2553.

Auf die reine metallische Platina wirkt, außer der oxydirten Salzsäure und der salpetrigten Salzsäure, keine einzige Säure. Da aber die gemeine Salzsäure das bey der Platina befindliche Eisen angreift und auflößt, so bediente sich Bergmann derselben als ein Mittel, um sie durch Kochen mit dieser Säure vom Eisen zu reinigen; die Platina verliehrt dadurch 0,05 ihres Gewichts. Ganz von Eisen kann sie indessen dadurch nicht befreiet, noch weniger ganz rein dargestellt werden, und wir werden in der Folge andere Reinigungsmittel kennen lernen.

§. 2554.

Die oxydirte Salzsäure löset sowohl im gasförmigen als auch im liquiden Zustande die Platina auf, doch bedienet man sich gewöhnlich der salpetrigten Salzsäure zur Auflösung, und zwar nimmt man dazu gleiche Theile mäßig starke Salpetersäure und Salzsäure. Die Auflösung erfolgt langsam, und es ent-

wickelt sich Salpetergas, doch braucht die Platina zur vollkommenen Auflösung weit mehr von diesem Menstruo, als das Gold, auch muß man das Gefäß in das Sandbad stellen, um die Operation durch Wärme zu unterstützen. Anfangs ist die Auflösung gelb, sie wird aber nachher dunkler, je mehr sich auflöset, und zuletzt ganz rothbraun, bey der Verdünnung mit Wasser sieht sie einer Goldauflösung nicht unähnlich.

§. 2555.

Diese Platinaauflösung enthält freie Salpetersäure, die man zwar durch das Verdunsten entfernen kann, allein dennoch prädominirt die Säure immer; der Geschmack ist scharf und ätzend, und die Haut und thierische Theile werden davon schwarzbraun gebeitzt. Bei einem sehr unmerklichen Abdunsten erhält man, nach Lewis, aus dieser Auflösung irreguläre, rothbraune, durchsichtige Krystalle, und bey einem schnellern Abdunsten nur eine dunkelrothe Salzmasse. Diese Krystalle sind salzsaure Platina (Muriate de platine. Platina muriatica). Abgewaschen und getrocknet sind sie an der Luft beständig, und im Wasser sehr schwer auflößlich; die Auflösung sieht gelb aus, und setzt einige blasse Flocken ab, die Bergmann für Eisenoxyd hält. Im Feuer fließt das Salz, die Säure entweicht, und die Platina bleibt als ein dunkelgraues Pulver zurück. Dieses Salz verdiente noch einmal eine sorgfältige Prüfung.

§. 2556.

Die Auflösung der Platina in salpetrigter Salzsäure giebt mit dem in geringer Menge hinzugesetzten Kali gleichviel ob es rein oder mit Kohlenstoffsäure verbunden ist, einen Niederschlag, der aus kleinen, dichten, rothen Krystallen besteht, die, nach Bergmann bisweilen achtseitig sind, und ein wahres dreifaches Salz bilden, das aus Salzsäure, Platinaoxyd und etwas Kali besteht, und daher wohl kalihaltige salzsaure Platina (Muriate de platine avec potasse. Platina muriatica kalina) genannt wird. Dieses dreifache Salz löset sich im Wasser, wird von dem Kali nicht weiter verändert, aber vom Natrum, wiewohl schwer, zerlegt, und fließet vor dem Löthrohre zu einem metallischen Platinakorne. Setzt man aber mehr Kali zu der Platinaauflösung hinzu, so fällt endlich, wenn die überflüssige Säure gesättiget worden ist, ein gelbliches, schwammiges, im Wasser unauflößliches Pulver nieder, das ein wahres Platinaoxyd ist.

§. 2557.

Jenes dreifache Salz (§. 2556.) wird auch erhalten, wenn man zu der Platinaauflösung, anst tt des Kali, schwefelsaures Kali, salpetersaures Kali, oder salzsaures Kali setzt. Doch wird dadurch auch nicht alles Platinaoxyd geschieden, sondern es bleibt ein

Theil in der Auflösung, der durch den Zusatz von ätzendem Kali als reines Platinaoxyd noch niedergeschlagen werden kann.

§. 2558.

Obgleich Marggraf und Levis behaupten: daß die Platinaauflösung durch das Natrum nicht präcipitirt werde, so haben doch Scheelen's, Bergmann's und Guyton's Beobachtungen gezeigt, daß diese Niederschlagung wirklich statt finde. Wenn man kohlenstoffsaures Natrum nimmt, so entsteht anfangs ein Aufbrausen, und kein Niederschlag, allein bey dem fernern Zumischen des Natrum sondert sich endlich, aber langsam, ein schwammiges, gelbes Pulver ab, das ein reines Platinaoxyd, und nicht ein dreifaches Salz, wie jenes (2556.) ist. Auch ätzendes Natrum bringt denselben Niederschlag hervor. Indessen scheidet weder das kohlenstoffsaure, noch das ätzende Natrum alles Platinaoxyd ab, sondern es bleibt ein Theil desselben in der Auflösung. Sollte dieses vielleicht in Gestalt eines leicht löslichen dreifachen Platinasalzes in der Flüssigkeit gelöst bleiben?

§. 2559.

Das Ammoniak, sowohl das ätzende als auch das kohlenstoffsaure, giebt mit der Platinaauflösung

dieselben Erscheinungen, wie das Kali; wird nämlich etwas weniges Ammoniak in die Platinaauflösung getröpfelt, so sondert sich zuerst ein dreifaches Salz ab, das aus Salzsäure, Platinaoxyd und Ammoniak besteht; und ammoniakalische salzsaure Platina (Muriate de platine ammoniacal. Platina muriatica ammoniacata) genannt werden kann. Dieses Salz fällt in Gestalt kleiner, achtseitiger, rothbrauner Krystallkörner zu Boden, die sich in vielem Wasser wieder langsam lösen, und daraus krystallisiren lassen, vor dem Löthrohre ein Korn metallischer Platina geben, und durch Natrum nicht eher als bei dem Abrauchen bis zur Trockene zersetzt werden. Durch mehr hinzugesetztes Ammoniak sondert sich nun aus der Platinaauflösung noch ein wahres reines Platinaoxyd mit gelber Farbe ab. Beyde Niederschläge sind in der Hitze nicht knallend, wie das Knallgold, indessen erzählt van Mons: daß er ein knallendes Platinaoxyd bereitet habe, ohne jedoch dessen Verfertigungsart und Eigenschaften anzugeben.

Van Mons in Scherers allgem. Journ. d. Chemie B. III. S. 119. Moussin Pouschkin in von Crells chem. Annal. 1797. B. I. S. 196 ff.

§. 2560.

Das salzsaure Ammoniak, und überhaupt alle ammoniakalischen Salze fällen die Platina aus ihrer

Auflösung als eine ammoniakalische salzsaure Platina (§. 2559.) es bleibt indessen immer ein Theil Platina in der Auflösung zurück, und läßt sich nachher durch Alkali als ein wahres Platinaoxyd niederschlagen.

§. 2561.

Durch diese Eigenschaft (§. 2560.) unterscheidet sich nun die Platina auch sehr wesentlich von dem Golde, welches durch salzsaures Ammoniak nicht niedergeschlagen wird. Daß man zur Auflösung der Platina keine Mischung aus Salpetersäure und salzsaurem Ammoniak anwenden kann, wie bei dem Golde (§. 2506.) ist leicht zu begreifen. Da das Eisen aus seiner Auflösung durch salzsaures Ammoniak eben so wenig niedergeschlagen wird, als das Gold, so ist das ein Mittel, die Platina im Kleinen eisenfrei darzustellen.

§. 2562.

Eine Mischung aus vier Theilen Kochsalz und einem Theil Salpetersäure lösten, nach Bergmann, beim Digeriren einen Theil Platina vollkommen auf. Die Auflösung war klar und röthlich gefärbt, und wurde durch den geringsten Zusatz von Kali oder eines alkalischen Neutralsalzes getrübt, und setzte häufig ein salzartiges Pulver ab, das jenes dreifache Salz (§. 2556.) die kalihaltige salzsaure Platina war.

§. 2563.

Der ätzende und kohlenstoffsaure Kalk schlagen die Platinaauflösung als reines Platinaoxyd nieder, und wahrscheinlich thun dieses auch der Baryt, der Strontian und die Erden; es fehlen indessen hierüber noch Versuche, und gar wohl ist es möglich, daß diese Substanzen auch dreifache Verbindungen hervorbringen, wie das Kali und Ammoniak.

§. 2564.

Obgleich die metallische Platina, außer den angeführten Auflösungsmitteln, von keiner andern Säure angegriffen wird, so ist doch das Platinaoxyd, welches aus der salpetrigten Salzsäure durch Natrum gefällt worden ist, fähig, mit den Säuren Verbindungen einzugehen, und metallische Mittelsalze zu liefern. Schade! daß bis jetzt diese Salze noch zu wenig untersucht worden sind, und daß man von den meisten nicht viel mehr als ihre Namen kennt.

§. 2565.

Die Schwefelsäure löst das Platinaoxyd selbst im verdünnten Zustande auf, und das Kali, so wie alle Salze, die das Kali zur Basis haben, schlagen daraus ein dreifaches Salz nieder, das aus Schwefelsäure, Platinaoxyd und Kali besteht, und kalihaltige

schwe-

schwefelsaure Platina (Sulfate de platine avec potasse. Platina sulphurica kalina) genannt werden kann. Es bleibt an der Luft trocken, und ist im Wasser schwerlöslich. Das Ammoniak und die ammoniakalischen Salze schlagen aus der schwefelsauren Auflösung des Platinaoxyds ein ähnliches dreifaches Salz nieder, das Ammoniak enthält, und ammoniakalische schwefelsaure Platina (Sulfate de platine ammoniacal. Platina sulphurica ammoniacata) heißen kann. Die Auflösung der Platina in salpetrigter Salzsäure wird im verdünnten Zustande weder durch verdünnte noch konzentrirte Schwefelsäure niedergeschlagen, wenn sie aber nicht verdünnt ist, so bringt die konzentrirte Schwefelsäure darinnen einen dunkeln Niederschlag hervor, der höchstwahrscheinlich schwefelsaure Platina (Sulfate de Platine. Platina sulphurica) ist. Die Wirkungen der schwefligten Säure auf das Platinaoxyd sind noch unbekannt.

§. 2566.

Die Salpetersäure löset nach Bergmann das Platinaoxyd vollkommen auf, giebt aber damit nach Richter keine trockne salpetersaure Platina (Nitrate de platine. Platina nitrica). Dieses Salz verdient erst eine genauere Untersuchung. Das Kali und Ammoniak sollen das Platinaoxyd dar-

aus nicht als ein dreifaches Salz, sondern als reines Oxyd fällen, setzt man aber etwas freie Salzsäure hinzu, oder nimmt man salzsaures Kali oder Ammoniak, so entstehen jene dreifachen Salze (§ 2556. 2559.). Ob die salpetrigte Säure auf das Platinaoxyd wirkt, ist noch unbekannt.

§. 2567.

Ob sich die Phosphorsäure mit dem Platinaoxyde verbinden lasse, weiß man noch nicht, eine phosphorsaure Platina (Phosphate de platine. Platina phosphorica) kennt man noch nicht. Auf trocknem Wege soll sich das Platinaoxyd durch Schmelzen mit Phosphorsäure wiederherstellen.

§. 2568.

Die Arseniksäure greift bey dem Kochen das Platinaoxyd nicht an, auch schlägt sie aus der Auflösung der Platina in salpetrigter Salzsäure nichts nieder. Das arseniksaure Kali bewirkt zwar daraus einen Niederschlag, allein es fragt sich noch, ob dieser wahre arseniksaure Platina (Arseniate de platine. Platina arsenicica) ist, oder ob nicht das Kali mehr Antheil an seiner Entstehung als die Arseniksäure hat. Auch eine Mischung von Arseniksäure und

Salpetersäure, oder Arseniksäure und Salzsäure, greift die Platina nicht an.

§. 2569.

Die arsenigte Säure scheint auf nassem Wege nicht besonders auf das Platinaoxyd zu wirken, auch schlägt sie aus einer Auflösung der Platina in salpetrigter Salzsäure nichts nieder. Das arsenigtsaure Kali bringt zwar in dieser Auflösung einen Niederschlag hervor, man weiß aber freilich noch nicht, ob es arsenigtsaure Platina (Arsenite de platine. Platina arsenicosa) ist.

§. 2570.

Höchst merkwürdig ist hingegen die Wirkung, welche die arsenigte Säure auf trocknem Wege auf die Platina ausübt; wenn man nämlich nach Scheffer die metallische Platina in einem Tiegel zum Glühen bringt, und nun etwas weniges trockne arsenigte Säure (weißen Arsenik), auch nur den 24. Theil ihres Gewichts hinzusetzt, so kömmt sie bald in Fluß, und es entsteht daraus eine graue spröde Masse. Der Versuch gelingt noch besser, wenn man etwas Kali hinzusetzt, welches die arsenigte Säure mehr fixirt. Durch die bloße Hitze läßt sich die arsenigte Säure wie-

der davon abscheiden, und die Platina bleibt dann geschmeidig zurück.

Hierauf hat man eine Methode gegründet, die für sich im gewöhnlichen Feuer ganz unschmelzbare Platina zu schmelzen, und daraus allerhand kleine Gefäße, vorzüglich Schmelztiegel und Schmelzlöffel zu bereiten. Es werden zu dem Ende zwei Theile Platina mit einem Theile Kali und trockner arseniater Säure in einem verklebten Tiegel dem Schmelzfeuer ausgesetzt, und daraus ein sprödes weißes Metallgemisch erhalten, das sich schmelzen läßt, und aus dem nachher bei stufenweise vermehrtem Feuer die arsenigte Säure wieder entweicht, und die Platina zurückläßt. Achard stellte die ersten Versuche an, die nachher Guyton verbessert, und Jeannety vervollkommt hat. Indessen ist diese Bearbeitung der Platina doch äußerst beschwerlich, und wegen den Dämpfen der arsenigten Säure der Gesundheit sehr nachtheilig.

Leichte Methode, Gefäße aus Platina zu bereiten, vom Hrn. Achard; in von Crells chem. Annal 1784. B. I. S. 3. *Morveau* (Guyton) in *Rozier's* observat. de phys. T. VI. S. 124. De Morveau (Guyton) über die Verfertigung der Geräthschaften von Platina; übers. in von Crells chem. Annal. 1792. B. I. S. 168. Bericht über die vom Herrn Jeannety vorgeschlagenen Mittel, die Platina zu bearbeiten; von Berthollet u. Pelletier, in von Crells chem. Annal. 1796. B. II. S. 402 ff.. übers. aus den Annal. de chim. Tom. XIV. S. 20 ff.

§. 2571.

Die molybdänsaure Platina (Molybdate de platine. Platina molybdaenica),

die wolframsaure Platina (Tunstate de platine. Platina wolframica), die chromiumsaure Platina (Chromate de platine. Platina chromica) und die kobaltsaure Platina (Cobaltate de platine. Platina cobaltica) sind noch unbekannt. Die Kohlenstoffsäure geht keine Verbindung mit dem Platinaoxyde ein.

§. 2572.

Die Essigsäure löset das Platinaoxyd auf, und giebt damit eine gelbe Auflösung, die essigsaure Platina (Acetite de platine. Platina acetica). Dieses Salz ist aber noch eben so wenig untersucht, als die sauerkleesaure Platina (Oxalate de platine. Platina oxalica). Die korksaure Platina (Suberate de platine. Platina suberica), die apfelsaure Platina (Malate de platine. Platina malica), die citronensaure Platina (Citrate de platine. Platina citrica), die weinsteinsaure Platina (Tartrite de platine. Platina tartarica), und die börnsteinsaure Platina (Succinate de platine. Platina succinica) sind nur problematisch bekannt.

§. 2573.

Das Platinaoxyd löset sich in der Benzoesäure nur in sehr geringer Menge auf. Die benzoesaure

Platina (Benzoate de platine. Platina benzoica) schießt in gelblichen sternförmigen, an der Luft unveränderlichen Krystallen an, die sich schwer im Wasser, und im Alkohol gar nicht lösen, und im Feuer zersetzt werden.

Trommsdorff a. a. O. S. 175.

§. 2574.

Die Galläpfeltinktur schlägt aus der Platinaauflösung einen dunkelgrünen Präcipitat nieder, der mit der Zeit blaßolivengrün wird, und sich in Salpetersäure auflöset, man hält ihn für gallussaure Platina (Gallate de platine. Platina gallacea). Es fragt sich aber noch: ob er frei von adstringirendem Stoffe ist.

§. 2575.

Die Wirkungen der Milchzuckersäure auf das Platinaoxyd sind noch nicht bekannt; die Fettsäure löset nach Crell das Platinaoxyd auf, und giebt damit die fettsaure Platina (Sebabate de platine. Platina sebacica) die in gelbbräunlichen länglichen Krystallen anschießt; auch schlägt die Fettsäure das Platinaoxyd aus seiner Auflösung in salpetrigter Salzsäure als ein braunrothes Pulver nieder.

von Crell in seinem chemischen Journale. Th. IV. S. 55 u. 63.

§. 2576.

Die Blausäure löset das Platinaoxyd nicht auf, auch schlägt das blausaure Kali aus der Platinaauflösung nichts nieder. Die Auflösung der rohen Platina giebt indessen mit dem blausauren Kali wegen ihres Eisengehaltes einen Niederschlag. Der Graf von Sickingen gründete hierauf eine Methode, die Platina vom Eisen zu reinigen. Man gießt nämlich in eine Auflösung der Platina in salpetrigter Salzsäure so lange blausaures Kali, als noch blausaures Eisen niederfällt, filtrirt dann die Flüssigkeit, und raucht sie zur Krystallisation ab. Man erhält im ersten Anschusse ein safranrothes, dann goldgelbes Salz, die beide oft octaedrische, sehr ansehnliche Krystalle geben, und aus der übrigen Flüssigkeit scheidet man dann durch Kali noch einen gelben salzigen Niederschlag ab. Bei dem Glühen in einem Tiegel bleibt die Platina aus diesen Salzen als ein metallisches Gewebe zurück, welches sich nach dem gehörigen Ausglühen unter dem Hammer strecken, schweißen, zu Draht ziehen läßt, und sich wie dehnbare reine Platina verhält. Die erhaltenen Salze sind schwerlich als reine blausaure Platina (Prussiate de platine. Platina borussica), sondern vielmehr als dreifache Salze zu betrachten.

§. 2577.

Die mit Wasser verbundene Hydrothionsäure verwandelt bei der Digestion das Platinaoxyd wieder in

ein graues Pulver, welches durch Ausglühen vollkommen metallisch wird. Die gemeine Salzsäure löset das Platinaoxyd auf, und bildet damit die salzsaure Platina (§. 2555.) die wir schon abgehandelt haben. Die Wirkung der oxydirten Salzsäure auf das Platinaoxyd verdiente noch geprüft zu werden. Die flußsaure Platina (Fluate de platine. Platina fluorica) und die boraxsaure Platina (Borate de platine. Platina boracica) sind nur problematisch bekannt.

§. 2578.

Die Stufenfolge der Verwandtschaft, in der die Säuren mit dem Platinaoxyd stehen, ist noch einer großen Berichtigung fähig. Bis jetzt hat man folgende aufgestellt: Gallussäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Arseniksäure, Flußsäure, Weinsteinsäure, Phosphorsäure, Sauerkleesäure, Citronensäure, Korksäure (?) Essigsäure.

Platina und einige andere Körper.

§. 2579.

Die metallische Platina wird weder auf nassem noch auf trocknem Wege von den ätzenden Alkalien angegriffen. das Platinaoxyd löset sich hingegen in den Alkalien auf nassem Wege auf, doch kennt man diese

Verbindungen noch nicht gehörig. Die dreifachen Verbindungen aus Platinaoxyd, Säuren und Kali oder Ammoniak sind schon oben (§. 2556. 2559. 2565.) abgehandelt worden.

§. 2580.

Weder der Alkohol noch die fetten Oele, noch der Aether wirken auf die metallische Platina. Aus der Auflösung derselben in oxydirter Salzsäure, oder salpetrizter Salzsäure nimmt der Aether die Platina bei dem Umschütteln in sich. Sollte es aber nicht vielleicht blos das Eisen seyn, was er in sich nimmt? Der Versuch sollte wenigstens erst mit ganz eisenfreier Platina wiederholt werden.

§. 2581.

Die Salze, die salpetersauren und oxydirtsalzsauren ausgenommen, wirken weder auf trocknem noch nassem Wege auf die Platina. Wenn man die rohe Platina in Körnern mit schwefelsauren Salzen zusammenschmilzt, so färben sie sich roth, indem sie das Eisen auflösen, verändern aber die Platina nicht. Die Wirkung des salpetersauren Kali auf die metallische Platina bemerkte zuerst Lewis, und sie wurde dann von Sickingen genauer verfolgt. Wenn man die metallische Platina mit dem salpetersauren Kali glühet,

so entsteht zwar keine Detonation, aber die Platina wird nach und nach in ein schwarzgraues Pulver verwandelt. Nach Sickingens Versuchen blieben von 8 Unzen Platina, die in sieben Malen mit 52 Unzen salpetersaurem Kali waren geglühet worden, nur einige Gran metallische Platina übrig. Das erhaltene graue Pulver ist in den Säuren auflöslich, also ein wahres Platinaoxyd, wahrscheinlich von einem niedern Grade der Oxydation.

§. 2582.

Die Wirkung des oxydirtsalzsauren Kali auf die metallische Platina hat neuerdings Guyton untersucht; er ließ zwei kleine Platinaplatten unter der Muffel weiß glühen, und warf dann zu verschiedenen Malen oxydirtsalzsaures Kali darauf, es verflüchtigte sich völlig, ohne eine Detonation hervorzubringen. Die Platinaplatten hatten auf ihrer Oberfläche den Glanz etwas verlohren, und wogen etwas mehr, als zuvor, auch löste siedende Essigsäure etwas davon auf. Das oxydirt salzsaure Kali oxydirt also die Platina auf ihrer Oberfläche etwas.

Guyton a. a. O. 5.

§. 2583.

Mit dem Phosphor läßt sich nach Pelletier's Versuchen die Platina verbinden, wenn man sie in einem Tiegel glühend werden läßt, und nun den Phos-

phor in kleinen Stückchen nach und nach darauf wirft, bis sie in Fluß kömmt, dann alles umrührt, den Tiegel bedeckt, und vom Feuer entfernt. Oder man kann auch gleiche Theile glasartige Phosphorsäure und Platina mit $\frac{1}{16}$ des Ganzen Kohlenstaub vermengen, und vor dem Gebläse schmelzen. Pelletier erhielt auf diese Art ein gut geflossenes, silberfarbnes Metall, das an seiner untern Fläche eine krystallinische Fügung und vollkommen regelmäßige würflichte Krystallen zeigte. Diese Phosphorplatina (Phosphure de platine. Platina phosphorata) ist sehr spröde, und so hart, daß sie mit dem Feuersteine Funken giebt. Sie ist ziemlich leichtflüssig und schmelzt eher, als Silber. Bey dem Schmelzen sondert sich der Phosphor wieder ab, verbrennt an der Oberfläche, und läßt ein schwärzliches oder grünes Glas zurück, das eisenhaltig ist, wenn man rohe Platina angewendet hat. So wie sich der Phosphor aus der Platina allmählig entfernt, nimmt ihre Strengflüssigkeit zu.

Pelletier's oben angeführte Abhandl.

§. 2584.

Pelletier ist hierdurch veranlaßt worden, den Phosphor als ein Mittel anzuwenden, die käufliche rohe Platina in ein Stück zusammenzuschmelzen, und bearbeitbar zu machen. Man läßt nämlich die Phosphorplatina auf Treibscherben schmelzen, wobei der

Phosphor theils verbrennt, theils sich mit dem Eisen zu einem leichtflüssigen Glase verbindet, das sich in den Scherben einzieht, bis endlich die Platina als eine unschmelzbare poröse Masse zurücke bleibt, die noch etwas Phosphorglas enthält, welches sich völlig abscheidet, wenn man sie weißglühend unter dem Hammer schmiedet. Die auf diese Art gereinigte Platina ist sehr dehnbar und geschmeidig, so daß sie sich leicht zu Platten schlagen läßt, die sich prägen lassen. Enthält die rohe Platina viel Eisen, so schmelzt man sie mit der Hälfte verglaster Phosphorsäure zusammen, diese greift nicht die Platina, wohl aber das Eisen an. Man stößt die Masse nach dem Schmelzen, und scheidet durch das Auflösen und Schlämmen die eisenhaltige glasartige Phosphorsäure ab, worauf die Platina ganz rein zurückbleibt.

§. 2585.

Die Glasflüsse verbinden sich nicht mit dem Platinaoxyde, und lassen sich durch dasselbe nicht färben, weil sich das Platinaoxyd wiederherstellt. Man will zwar eisengraue Flecken daraus erhalten haben, die sich in der Porcellainmahlerey anwenden lassen, diese sind aber höchst wahrscheinlich metallischer Natur.

§. 2586.

Der Schwefel läßt sich mit der Platina im Flusse eben so wenig, wie mit dem Golde verbinden. Aus

der Auflösung der Platina in salpetrigter Salzsäure schlägt das Schwefelkali ein dunkelbraunes Pulver nieder, welches aus Schwefel und Platina besteht, die wohl mehr mit einander vermengt, als vermischt sind. Glühet man rohe Platina im Tiegel, so giebt sie einen Schwefelgeruch von sich; allein dieser Schwefel ist wahrscheinlich nur mit dem Eisen verbunden, das die rohe Platina veunreiniget. Im Feuer verbrennt der Schwefel und hinterläßt die Platina rein zurück. Ob das Schwefelkali auf trocknem Wege die Platina auflöst, verdient erst untersucht zu werden, da sich Lewis und Marggrafs Erfahrungen widersprechen.

§. 2587.

Eine Verbindung der Platina mit dem Wasserstoffe, dem Kohlenstoffe und dem Stickstoffe ist noch unbekannt, und findet wahrscheinlich nicht statt. Das Platinaoxyd wird durch den Wasserstoff wahrscheinlich desoxydirt.

Platina und andere Metalle.

§. 2588.

Gleiche Theile Gold und Platina lassen sich bei sehr heftigen Feuer zusammenschmelzen, und geben ein bleiches, unansehnliches Gemische, das nicht sehr geschmeidig ist. Werden hingegen auf einen Theil Pla-

tina drei bis vier Theile Gold genommen, so ist das Gemisch leichtflüssig, sehr geschmeidig, und nicht sonderlich blaß von Farbe.

§. 2589.

Da zwischen den specifischen Gewichten des Goldes und der Platina nur ein sehr geringer Unterschied statt findet, so läßt sich eine Versetzung des Goldes mit der Platina nicht hydrostatisch entdecken, und eben so wenig durch das gewöhnliche Abtreiben im Feuer mit Blei finden. Auch kann man weder durch Schwefel, noch Spießglanz, noch Salpetersäure eine Scheidung vornehmen. Dieses soll daher die spanische Regierung zu jenem unklugen Befehl, die Platina ins Meer zu stürzen, und die Ausfuhr auf das sorgfältigste zu verhindern, veranlaßt haben. Als Scheidungsarten der Platina vom Golde können folgende dienen: 1) eine Mischung aus Salpetersäure und salzsaurem Ammoniak löst nur das Gold auf, läßt aber die Platina als ein dreifaches Salz fallen. 2 Die Lösung des salzsauren Ammoniaks schlägt die Auflösung der Platina, nicht aber des Goldes nieder, und endlich 3) die Auflösung des Goldes läßt sich, wie wir in der Folge sehen werden, durch reines schwefelsaures Eisen metallisch niederschlagen, die Auflösung der Platina hingegen nicht.

§. 2590.

Aus den bisher angeführten Eigenschaften der Platina ergiebt sich deutlich, daß sie ein eigenthümliches, von allen andern verschiedenes Metall, und nicht eine Mischung mehrerer Metalle sey, wie anfangs einige Naturforscher zu glauben geneigt waren.

Silber.

§ 2591.

Das Silber (L'argent. Argentum) ist ein edles Metall, das sich durch seine vortreffliche glänzend weiße Farbe von allen andern Metallen unterscheidet. Sein eigenthümliches Gewicht in Vergleichung mit destillirtem Wasser ist nach Guyton 10,474, nach Muschenbroeck 11,091, nach Boerhave 10,535 und nach Bergmann 10,552. Diese Verschiedenheiten hängen von der Schmelzung des Silbers, auch wohl von seiner größern oder geringern Reinheit ab. In Rücksicht der Dehnbarkeit folgt das Silber gleich nach dem Golde, man kann es zu den feinsten Blättchen schlagen, und zu den dünnsten Drahte ziehen. Zwar bekömmt es durch fortgesetztes Hämmern auch Risse, allein durch das Glühen läßt es sich leicht wieder geschmeidig machen. Ein Gran Silber kann so fein ausgedehnt werden, daß er eine Schaale bedeckt, die eine Unze Wasser faßt, oder zu einen vier-

hundert Fuß langen Faden. Die absolute Festigkeit des Silbers ist sehr groß. Nach Muschenbroeck zerreißt ein Silberdraht von 0,1 Zoll im Durchmesser, von einem Gewicht, das über 270 Pfund am Gewichte beträgt, nach Herrn Grafen von Sickingen aber zerriß ein Silberfaden von 0,3 Linien Dicke und 2 Fuß Länge erst von 20 Pfund, 11 Unz. 1 Quent. 43,14 Grän; demnach ist die absolute Festigkeit des Silbers größer, als die des Goldes. Auch an Federkraft und Härte übertrifft es das Gold, nicht aber das Kupfer. Es ist völlig geschmack- und geruchloß.

Das Silber wird in der Natur 1) gediegen angetroffen, als gemeines, und als güldisches; 2) verlarvt als Glaserz; Silberschwärze; Arsenikſilber; 3) vererzt, als Hornerz, rothgüldig Erz, weißgüldig Erz u. s. w.

§. 2592.

Das Silber ist ein guter Wärmeleiter, seine Ausdehnung durch die Wärme ist etwas geringer, als die des Bleies und des Zinnes, und viel größer, als die des Eisens. Wenn man das Silber erhitzt, bis es anfängt weiß zu glühen, so geräth es in Fluß. Mortimer schätzt die Hitze, bei der das Silber fließt, auf 1000° Fahrenheit, und Guyton auf 23 Grad des Weedgewood'schen Pyrometers. Bei dem ganz langsamen Erkalten krystallisirt das Silber nach Tillet und Mongez in vierseitigen Pyramiden, oder in Octaedern, doch muß man eine beträchtliche Masse Silber schmelzen, um diese Krystallisation wahrzunehmen.

§. 2593.

§. 2593.

Das Silber ist eben so feuerbeständig, wie das Gold. Kunkel erhielt es in einem Glasofen über einen Monat lang im Flusse, ohne einigen Abgang zu bemerken. Auch wird es im Feuer bei dem Zugange der Luft nicht oxydirt, denn dem Versuche Junker's, welcher erzählt, daß er das Silber durch anhaltendes Reverberiren in eine graue verglasungsfähige Asche verwandelt habe, ist nicht viel Glauben beizumessen. Vor dem Löthrohre mit Sauerstoffgas verdampft das Silber, und auch im Brennpunkte eines großen Brennspiegels oder einer Tschirnhausischen Linse verflüchtiget es sich, und der aufsteigende Rauch versilbert eine darüber gehaltene Goldplatte, wie Macquer zuerst bemerkte.

Juncker consp. chem. Th. II. 320 ff. Ehrmanns Schmelzkunst §. 63. Macquers chym. Wörterbuch. 2. Ausg. Th. VI. S. 82 ff.

§. 2594.

Das Wasser wird von dem Silber nicht zersetzt, weder in der gewöhnlichen Temperatur noch in der Glühhitze; auch in der Luft bleibt das Silber unverändert. Entzündliche Dämpfe, Oelrauch u. d. gl. scheinen auf die Oberfläche des Silbers zu wirken, und sie glanzlos zu machen, ob sie es gleich nicht oxydiren.

Silber und Säuren.

§. 2595.

Die Schwefelsäure wirkt auf das metallische Silber nur im konzentrirten Zustande, mit Beihülfe der Siedhitze. In der Kälte greift sie es so wenig an, als wenn sie mit Wasser verdünnt ist. Auf einen Theil metallisches Silber muß man wenigstens drei Theile starke konzentrirte Schwefelsäure nehmen, und es eine Zeitlang sieden lassen. Es entwickelt sich dabei viel schwefligtsaures Gas. Nach dem Erkalten schießt die Auflösung in kleinen, nadelförmigen, weissen Krystallen an, welche schwefelsaures Silber (Sulfate d'argent. Argentum sulphuricum) sind. Das Silberoxyd, welches aus dem nachher anzuführenden salpetersauren Silber durch Kali niedergeschlagen worden ist, löset sich leichter in Schwefelsäure, selbst in verdünnter, auf, und giebt damit ebenfalls schwefelsaures Silber. Dieses Salz enthält, nach Bergmann, 0,6875 Theile Silber, und erfordert, nach Wenzel, wenn es keine freie Schwefelsäure enthält, 87,27 Theile siedendes Wasser zur Lösung. Ein Uebermaaß von Säure macht es lösbarer.

§. 2596.

Das schwefelsaure Silber schmelzt vor dem Löthrohre sehr leicht, ist ziemlich feuerbeständig, reducirt sich doch aber im Schmelzfeuer ohne Zusatz. An der

Sonne wird es schwarz. Alle Alkalien und Erden, die Kieselerde ausgenommen, scheiden das Silberoxyd von der Säure ab, und dieses läßt sich im Feuer ohne Zusatz wiederherstellen, und giebt Sauerstoffgas, wenn es durch ätzende Alkalien niedergeschlagen worden ist.

§. 2597.

Die schwefligte Säure wirkt, nach Fourcroy und Vauquelin, auf das metallische Silber keinesweges, verbindet sich aber sehr leicht mit dem Silberoxyd zu einem schwefligtsauren Silber (Sulfite d'argent. Argentum sulphurosum). Dieses Salz schießt in kleine glänzende Krystallen an, die eine perlgraue Farbe besitzen, und durch Berührung der Luft und des Lichts keine Veränderung erleiden.

§. 2598.

Die Salpetersäure ist das vorzüglichste und wirksamste Auflösungsmittel des metallischen Silbers. Sie löset es, wenn sie ganz rein und mäßig konzentrirt ist, auch schon in der gewöhnlichen Temperatur mit einem starken Aufbrausen, und Entwicklung vieler rothen Dämpfe auf. Stellt man die Auflösung in verschlossenen Gefäßen an, die mit dem pneumatischen Apparat verbunden sind, so erhält man dabei eine große Menge

Salpetergas. Sobald die Säure auf das Silber wirkt, wird dessen Oberfläche schwarz, und endlich verschwindet es ganz in der Säure; enthielt das Silber Gold, so scheidet sich dieses in schwarzen Flocken ab; oft sind diese aber nichts als Kohle, wenn man nämlich kein reines Silber, sondern etwa Fadensilber zur Auflösung angewendet hat. Wenn zur Auflösung des Silbers eine etwas konzentrirte Salpetersäure angewendet wurde, so ist die Flüssigkeit durchsichtig, spielt etwas in's Grünliche oder Bläuliche, wird aber durch Verdünnung mit destillirtem Wasser völlig farbenlos. Bleibt hingegen bei der Verdünnung die bläuliche oder grünliche Farbe, so enthielt das Silber Kupfer.

§. 2599.

Die Auflösung des Silbers in Salpetersäure ist sehr bitter, ätzend und scharf, und färbt die Haut, die Haare und andere thierische Theile schwarz. Nach gelindem Abrauchen schießt sie in der Kälte in weiße, glänzende, dünne und tafelartige Krystallen an, welche salpetersaures Silber (Nitrate d'argent. Argentum nitricum) sind. Der Geschmack dieses metallischen Salzes ist noch schärfer und ätzender, wie der Geschmack der Auflösung. An der Luft sind die Krystalle beständig, und werden nur feucht, wenn sie überschüssige Säure, oder salpetersaures Kupfer enthalten; im letzten Falle sind sie aber auch grün gefärbt. In

der mittlern Temperatur brauchen sie ohngefähr gleiche Theile Wasser zur Lösung, und, nach Wenzel, nimmt siedender Alkohol 0,24 davon in sich, läßt sie aber in der Kälte wieder leicht fallen. An der Sonne wird das Salz schwarz.

§. 2600.

Das salpetersaure Silber schmelzt schon in einer geringen Hitze, verliehrt dabei sein Krystallisationswasser, wird schwarz, und bei dem Erkalten wieder zu einer festern Masse, die auf dem Bruche ein krystallinisches Gefüge zeigt, an der Luft etwas feucht wird, und die weit ätzender und schärfer ist, als die ungeschmolzenen Krystalle. Während diesem Schmelzen entbindet sich viel Salpetergas, und das Silberoxyd oxydirt sich wahrscheinlich stärker, und die Masse schäumt stark auf. Daher man auch geräumige Schmelzgefäße nehmen muß. Beim fortgesetzten Schmelzen entweicht immer mehr Salpetergas, endlich entwickelt sich Sauerstoffgas, und das Silber bleibt im metallischen Zustande zurück. Auf einer glühenden Kohle verpufft das salpetersaure Silber, und das Metall wird wieder hergestellt.

Auf die vermehrte Aetzbarkeit des geschmolzenen salpetersauren Silbers gründet sich die Bereitung des sogenannten Höllensteins, der nichts anders als ein salpetersaures Silber ist, das man bei gelindem Feuer so lange geschmolzen hat, bis es ganz ruhig geflossen ist, worauf man es dann

in eine metallne Form gießet, die ihm die Gestalt länglich-ter Stängelchen giebt. Das schmelzende salpetersaure Silber durchdringt sehr leicht die irrdenen Gefäße, man schmelzt es daher lieber in porcellainenen Tiegeln.

§. 2601.

Schon Dehne bemerkte, daß das salpetersaure Silber, mit verbrennlichen Stoffen zusammen gerieben, selbst in gelinder Wärme Selbstentzündung und Verpuffung hervorbringt, und Brugnatelli fand neuerdings, daß es sogar durch einen Schlag mit dem Hammer sich mit dem Phosphor entzündet. Er legte eine Drachme salpetersaures Silber auf einen großen Ambos, und mitten unter die Krystallen eine dünne Lage Phosphor, und schlug mit einem großen Hammer darauf. Es erfolgte eine der fürchterlichsten Explosionen, und auf dem Ambos bemerkte man 5 bis 6 Linien lange Spuren von wiederhergestelltem Silber. Ich habe den Versuch oft auch mit geschmolzenem salpetersauren Silber wiederholt, und jedesmal eine sehr heftige Explosion bemerkt. Durch den Phosphor wird wahrscheinlich nicht nur der Sauerstoff aus dem Silberoxyde, sondern auch aus der Salpetersäure abgeschieden, wodurch die Grundlage der Säure als Stickstoffgas plötzlich frei wird.

Erfahrungen von der Entzündung der Silberkrystalle bei geringen Graden von Wärme, von D. Dehne; in von Crells neuest. Entd. Th. I.

S. 52. *Brugnatelli* in den Annal. de chim. Tom. XXVII. S. 72. übers. in Scherers allgem. Journ. d. Chemie B. I. S. 604 ff.

§. 2602.

Wenn man zu der Auflösung des Silbers in Salpetersäure reines ätzendes Kali schüttet, so schlägt sich das aufgelöste Silber als ein braunes Silberoxyd nieder, welches, nach dem sorgfältigsten Auswaschen und Trocknen, 12 Theile mehr wiegt, als das angewandte Silber, nach Bucholz aber 12,5 Theile. Demnach bestehen tausend Theile dieses Silberoxydes aus 875 Theilen metallischen Silber und 125 Theilen Sauerstoff. Das kohlenstoffsaure Kali macht einen weißen Niederschlag, der 29 Theile Gewichtszunahme hat, und Kohlenstoffsäure enthält.

Bucholz Beiträge. H. II. S. 6 ff.

§. 2603.

Auch die andern Alkalien und Erden schlagen das Silber nieder, und alle diese Niederschläge lassen sich im Feuer wieder in metallisches Silber verwandeln, ohne daß es nöthig ist, einen entzündlichen Körper hinzuzusetzen. Wenn die Niederschläge mit reinen Alkalien gemacht worden sind, so erhält man dabei reines Sauerstoffgas.

§. 2604.

Wenn man die Auflösung des Silbers in Salpetersäure mit Kalkwasser niederschlägt, den Präcipitat setzen läßt, die darüberstehende Flüssigkeit abgießt, und den Niederschlag mit Wasser abspült, und dann mit wässerigtem ätzenden Ammoniak so lange digerirt, bis er eine schwärzliche Farbe angenommen hat, hierauf das Ammoniak abgießt, und den Präcipitat trocknen läßt, so erhält man eine Masse, die durch ihre fürchterlich explodirende Eigenschaft noch das Knallgold übertrifft, und die man Knallsilber (Argent fulminant. Argentum fulminans) nennt. Dieses Präparat detonirt in sehr geringen Graden der Wärme mit einer außerordentlichen Heftigkeit, schon ein Drücken oder Reiben mit irgend einem Körper, ja selbst ein Tropfen Wasser, der von einer gewissen Höhe darauf fällt, macht es fulminirend. Seine Zubereitung ist daher mit vieler Gefahr verknüpft, und muß mit der größten Sorgfalt angestellt werden, und das einmal fertige Präparat verträgt nun weiter keine Berührung. Am sichersten verfährt man dabei, wenn man durch Kalkwasser das Silberoxyd abscheidet, gut auswäscht, und getrocknet in einem verschlossenen Glase aufbewahrt. Will man nun das Knallsilber bereiten, so schüttet man in mehrere kleine flache Uhrgläser in jedes einige Gran des Silberoxyds, und übergießt ein jedes mit recht ätzendem wäßrigen Ammoniak und stellt die Gläser unbedeckt an die Sonne. Das Am-

moniak löset etwas von dem Silberoxyde auf, und zeigt auf der Oberfläche glänzende Krystallen. Man gießt nun das Ammoniak ab, und läßt das Knallsilber in den kleinen Schaalen an der Sonne austrocknen. Das von dem Knallsilber abgegossene Ammoniak läßt bei dem freiwilligen Verdunsten ebenfalls kleine, glänzende, blättrige Krystallen fallen, die sich ebenfalls wie Knallsilber verhalten, aber noch leichter und heftiger explodiren, als dieses.

Extraits d'obſervations ſur la combinaiſon des oxides métalliques avec les alcalis et la chaux, par M. *Berthollet*; in den *Annal. de chim.* T. I. S. 52. Auszug der Beobachtungen über die Verbindungen der metallischen Kalke mit den Laugensalzen, und dem Kalke von Herrn Berthollet; übers. in von Crells chem. Annal. 1790. B. I. S. 360 ff. Nachricht von einem neuen Knallsilber; in Voigts Magazin für das Neueste aus der Physik. B. V. St. IV. S. 48 ff. Bereitungsart des Knallsilbers, vom Hrn. Berthollet; in von Crells chem. Annal. 1788. B. II. S. 390 ff. Erfahrungen über das Knallsilber, von Hrn. Ehrmann; ebdas. 1789. B. I. S. 294. Wiegleb ebdas. B. II. S. 426 ff. *Fourcroy* Syſtem. des connaiſſ. T. VI. S. 330 ff.

§. 2605.

Das Knallsilber besteht, angestellten Untersuchungen zu Folge, aus Silberoxyd und Ammoniak, und

seine fulminirende Eigenschaft rührt also von derselben Ursache her, als die des Knallgoldes; man nennt es daher auch ammoniakhaltiges Silberoxyd (Oxyde d'argent ammoniacal. Argentum ammoniacale). Es ist indessen sehr sonderbar, daß nur das Silberoxyd durch Digestion mit Ammoniak zu Knallsilber wird, was durch Kalkwasser aus dem salpetersauren Silber gefällt worden ist, und nicht die andern durch ätzende Alkalien gefällte Silberoxyde dazu geschickt sind. Ich habe den durch ätzendes Kali gefällten Niederschlag vergebens mit ätzendem Ammoniak behandelt, und kein Knallsilber erhalten.

§. 2606.

Die Schwefelsäure ist dem Silberoxyde näher verwandt, als die Salpetersäure; wenn man daher in eine Lösung des salpetersauren Silbers Schwefelsäure tröpfelt, so erscheint sogleich ein weißer pulverigter Niederschlag, der schwefelsaures Silber ist (§. 2595.) das sich wegen seiner schweren Löslichkeit niederschlägt. Einen gleichen Niederschlag bewirken alle im Wasser lösbare schwefelsaure Salze durch doppelte Verwandtschaft. In vielem kochenden Wasser lösen sich diese Niederschläge, und lassen sich dann als krystallisirtes schwefelsaures Silber darstellen.

§. 2607.

Auch die schwefligte Säure schlägt, nach Fourcroy, das Silberoxyd aus dem salpetersauren Silber — als schwefligtsaures Silber (§. 2597.) nieder, das als ein weißes Pulver zu Boden fällt. Man erhält auch das ähnliche Salz, wenn man die salpetersaure Silberauflösung mit schwefligtsaurem Ammoniak versetzt; nimmt man aber von diesem letzten zu viel, so löset sich ein Theil des Niederschlags wieder auf, und bildet ein dreifaches Salz, das aus schwefligter Säure, Silberoxyd und Ammoniak besteht, und ammoniakhaltiges schwefligtsaures Silber (Sulfite d'argent ammoniacale. Argentum sulphurosum ammoniacale) genannt werden kann. Wenn man die Lösung dieses Salzes der Sonne aussetzt, so bedeckt es sich bald mit einer metallischen Silberhaut, und die Flüssigkeit enthält dann nur schwefelsaures Ammoniak. Wenn man schwefligte Säure über Silberoxyd abzieht, so verliehrt dasselbe seinen Sauerstoff. Setzt man zu einer Auflösung des schwefligtsauren Ammoniaks etwas Silberoxyd, so löst es sich darinnen auf, und bildet jenes dreifache Salz.

§. 2608.

Die reine Phosphorsäure greift, nach Marggraf, das metallische Silber nicht an, allein, nach Bucholz, löset die bis zur Syrupsdicke eingekochte Phosphorsäure

das metallische Silber auf, doch schied sich bei dem fortgesetzten Eindicken ein Theil desselben wieder in metallischer Gestalt ab. Fourcroy glaubt, daß dieses von der Schwefelsäure herrühre, womit oft die Phosphorsäure verunreiniget sey. Das Silberoxyd löset sich aber, wiewohl schwer, in der verdünnten Phosphorsäure auf. Aus dem salpetersauren Silber schlägt, nach Marggraf, die Phosphorsäure ein weißes Pulver nieder, welches phosphorsaures Silber (Phosphate d'argent. Argentum phosphoricum) ist, dessen Eigenschaften man jedoch noch nicht näher kennt.

Marggrafs chym. Schrift. Th I. Abh. 3 §. 14. 23. Wenzel Lehre von der Verwandtschaft der Körper. Neue Ausg. S. 180. *Bucholz* über Phosphorsäure und reines Silber, in seinen Beiträgen. St. I. S. 72 ff. *Fourcroy* a. a. O. Th. VI. S. 340.

§. 2609.

Die Arseniksäure greift, nach Scheele, das metallische Silber auf nassem Wege nicht an. Wenn man trockne Arseniksäure mit Silber vermengt, und in einer Retorte einem starken Feuer aussetzt, so greift die Arseniksäure wirklich das Silber an, verwandelt sich zum Theil in arsenigte Säure, die sich sublimirt, und die übrige Arseniksäure bleibt dem Silberoxyde, zu einem fast farbenlosen Glase geschmolzen, in der Retorte

zurück. Diese glasartige Masse ist das arseniksaure Silber (Arseniate d'argent. Argentum arsenicicum), das sich im heißen Wasser löset, und ein braunes Pulver absetzt. Die arseniksauren Salze schlagen aus dem salpetersauren Silber sogleich ein arseniksaures Silber als ein braunrothes Salz nieder. Durch ein sehr heftiges und anhaltendes Feuer läßt sich die Arseniksäure wieder vom Silber abscheiden, weil sie dann in weißen Arsenik verwandelt, das Silberoxyd aber desoxydirt wird.

Scheele in der §. 314. angef. Abhandl. *Bergmann* ebendas.

§. 2610.

Das Ammoniak löset, nach Fourcroy, das arseniksaure Silber auf, und liefert damit ein dreifaches rothes Salz, das ammoniakalische arseniksaure Silber (Arseniate d'argent ammoniacale. Argentum arsenicicum ammoniacale).

§. 2611.

Die im Wasser gelöste arsenigte Säure scheint auf das metallische Silber nicht zu wirken, allein aus dem salpetersauren Silber schlägt sie ein arsenigtsaures Silber (Arsenite d'argent. Argen-

tum arsenicosum) nieder, das als ein weißgelbliches Pulver niederfällt, welches nach und nach dunkelgrau an Farbe wird, und noch eine nähere Prüfung verdient. Sonst vereinigen sich auch auf trocknem Wege Silber und arsenigte Säure sehr leicht, wenn man auf das glühende Silber etwas arsenigte Säure und Kali trägt und schmelzt. Hier erhält man aber kein arsenigtsaures Silber, sondern ein arsenikhaltiges Silber, denn die arsenigte Säure giebt ihren Sauerstoff von sich, und ihre metallische Basis tritt mit dem Silber zusammen; dieses wird dadurch sehr brüchig und spröde.

§. 2612.

Das molybdänsaure Silber (Molybdate d'argent. Argentum molybdaenicum) und das wolframsaure Silber (Tanstate d'argent. Argentum wolframicum) sind beide noch unbekannt. Fourcroy bemerkt, daß die Wolframsäure in dem salpetersauren Silber einen weißen pulverigen Niederschlag hervorbringe, der im Wasser nicht löslich sey.

§. 2613.

Die Chromiumsäure verbindet sich mit dem Silberoxyde zu einem schönen carminrothen Salze, wie Vauquelin zuerst bemerkte. Man erhält dieses chromiumsaure Silber (Chromate d'ar-

gent. Argentum chromicum), wenn man eine gesättigte Auflösung des chromiumsauren Kali in salpetersaures Silber tröpfelt. Nach Mussin Puschkin löset sich das chromiumsaure Silber zum Theil im Wasser, und liefert damit eine goldgelbe Lösung, aus der es sich in kleinen tafelartigen hochglänzenden rubinrothen Krystallen, welche Tetraedrons scheinen, krystallisirt. Ein anderer Theil des chromiumsauren Silbers ist schlechterdings nicht lösbar, und besitzt eine rothbraune Farbe. Vor dem Löthrohre schmelzt das chromiumsaure Silber äußerst leicht zu einer glänzenden grauen metallischen Perle, die auf dem Striche roth aussieht. Bey einem stärkern Feuer seigert sich das Silber durch, die Chromiumsäure schmelzt zu einer Schlacke, die mit metallischen Silberpünktchen besetzt ist.

Vauquelin a. a. O. S. 327. Mussin Puschkin in von Crells chem. Annal. 1799. B. II. S. 6. u. 172 ff.

§. 2614.

Das chromiumsaure Silber löset sich, nach meiner Erfahrung, sehr leicht in Salpetersäure auf, deswegen bringt auch die reine Chromiumsäure in dem salpetersauren Silber keinen Niederschlag hervor. An der Luft wird das chromiumsaure Silber dunkler, und fast pfirschblüthenfarbig, und durch ätzende Alkalien wird es zerlegt.

Trommsdorff über die Verbindung der Chromiumsäure mit Metalloxyden; in seinem Journ. der Pharmac. VIII. St. I. S. 133 ff.

§. 2615.

Das kobaltsaure Silber (Cobaltate d'argent. Argentum cobalticum) ist noch sehr unvollständig bekannt; Brugnatelli merkt blos an, daß die Kobaltsäure das salpetersaure Silber als ein sehr weißes Coagulum fälle.

Brugnatelli in seinen Annali di Chimica e storia naturale. Tom. XVII. S. 89 ff.

§. 2618.

Die Kohlenstoffsäure wirkt zwar nicht auf das metallische Silber, aber sie verbindet sich doch mit dessen Oxyde. Das durch ätzende Alkalien gefällte Silberoxyd saugt an der Luft Kohlenstoffsäure ein. Wenn man das salpetersaure Silber mit kohlenstoffsaurem Kali oder Natrum versetzt, so erhält man einen weißen Niederschlag, der kohlenstoffsaures Silber (Carbonate d'argent. Argentum carbonicum) ist, das sich nicht im Wasser lösen läßt, und, dem Lichte ausgesetzt, schwarz wird. Merkwürdig ist die Erfahrung, die mir Hr Bucholz mittheilte: er setzte das trockne kohlenstoffsaure Silber dem Sonnenlichte aus, worauf es auf der Oberfläche eine

schwarz-

schwarzgraue Farbe annahm; das darunter liegende war weiß geblieben, er mengte alles unter einander und setzte es wieder dem Sonnenlichte aus, um es durchaus in ein schwarzgraues Pulver zu verwandeln, und ob er gleich diese Operation ein Vierteljahr lang fortsetzte, so erreichte er seinen Endzweck doch nicht; die Oberfläche wurde zwar immer wieder schwarz, allein, das darunter liegende Pulver wurde wieder heller. Im Feuer verliehrt dieses Salz seine Kohlenstoffsäure, und seinen Sauerstoff sehr bald, und wird wieder zu metallischem Silber.

Bergmann in seinen Opusc. Vol. I. S. 39. Franz Carl Achard in seinen chym. phys. Schriften. S. 34 ff.

§. 2617.

Das Silberoxyd löset sich durch Digestion in der Essigsäure vollkommen auf, und aus dieser Auflösung schießt das essigsaure Silber (Acetite d'argent. Argentum aceticum) durch das Abdunsten und Abkühlen in zarten nadelförmigen Krystallen an, die an der Luft schwarz werden, und im Feuer ihre Säure leicht von sich lassen.

Andr. Siegm Marggraf Versuch, das Silber auf eine leichte Art in den Acidis vegetabilium zu solviren; in seinen chym. Schrift. B. I. S. 112. Wenzel a. a. O. S. 159 ff.

§. 2618.

Die Sauerkleesäure löset das Silberoxyd ebenfalls auf, wiewohl nur in geringer Menge, und giebt damit das sauerkleesaure Silber (Oxalate d'argent. Argentum oxalicum) ein im Wasser schwerlösliches Salz, das eine weiße Farbe besitzt, an der Luft schwarz wird, und im Alkohol sich nicht löset. Sowohl aus der Salpetersäure als aus der Schwefelsäure scheidet die Sauerkleesäure das Silber ab, und ist folglich damit näher verwandt. Das sauerkleesaure Silber giebt in der Hitze eine kleine Explosion.

Bergmann de acido fachari; in seinen Opusc. Vol. I. 266. Vol. III. 453. Westrumb klein. phys. chem. Abh. B. I. H. I. S. 55.

§. 2619.

Die Korksäure verbindet sich, nach Lagrange, mit dem Silberoxyde zum korksauren Silber (Subérate d'argent. Argentum subericum) dessen Eigenschaften aber noch nicht genauer bestimmt sind. Von der Schwefelsäure wird es zersetzt.

B. Lagrange in den Annal. de chim. T. XXIII. S. 58, und in Trommsdorffs Journal der Pharm. B. 6. St. 1. S. 168.

§. 2620.

Die Aepfelsäure schlägt, nach Scheele, das Silber aus der Salpetersäure nieder, dieses äpfelsaure

Silber (Malate d'argent. Argentum malicum) verdient aber erst noch genauer untersucht zu werden.

§. 2621.

Die Citronensäure greift das metallische Silber nicht an, aber sie vereiniget sich, nach Vauquelin, leicht mit dem Silberoxyde, und giebt damit das citronensaure Silber (Citrate d'argent. Argentum citricum). Dieses Salz löset sich nicht im Wasser, besitzt aber einen starken metallischen Geschmack. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es sehr schwarz. Im Feuer wird es zerstört, und giebt bei der Destillation eine sehr konzentrirte Essigsäure, die aber etwas brandigt riecht. In der Retorte bleibt das Silber metallisch, und als eine schöne Vegetation, vermischt mit etwas Kohle, zurück. Hundert Theile des citronensauren Silbers enthalten 36 Theile Citronensäure und 64 Theile Silberoxyd. Durch Salpetersäure wird es zerlegt.

Vauquelin a. a. O. und in Trommsdorffs Journ. der Pharmacie B. VII. St. 1. S. 96 ff.

§. 2622.

Die Weinsteinsäure verbindet sich mit dem Silberoxyde. Wenzel trug kohlenstoffsaures Silberoxyd in eine kochende Lösung der Weinsteinsäure, worauf

ein Aufbrausen statt fand, und sich ein schwerlöslicher Bodensatz erzeugte, der im Feuer die Weinsteinsäure fahren ließ. Aus der übrigen Flüssigkeit erhielt man bei dem Abdunsten eine schwarze Salzmasse, die sich nicht völlig wieder im Wasser lösen ließ, und wahrscheinlich das weinsteinsaure Silber (Tartrite d'argent. Argentum tartaricum) war.

Wenzel a. a. O. S. 218 ff.

§. 2623.

Die Galläpfeltinktur schlägt das Silber aus seinen Auflösungen in den Säuren als ein röthliches Pulver nieder, das an der Luft bald kaffeebraun wird. Dieses ist indessen kein reines gallussaures Silber (Gallate d'argent. Argentum gallaceum) wie man sonst glaubte, sondern eine Verbindung aus Gallussäure, Adstringens, Extrakt und Silberoxyd. Im Feuer ausgeglühet, hinterläßt es reines metallisches Silber.

§. 2624.

Die Benzoesäure nimmt von dem Silberoxyde, nach meinen Versuchen, nur eine sehr geringe Menge in sich. Leichter erhält man ein benzoesaures Silber (Benzoate d'argent. Argentum benzoicum), wenn man in eine gesättigte Lösung des salpetersauren Silbers eine Lösung des benzoesauren

Kali tröpfelt. Das benzoesaure Silber, welches als ein schwammiges Pulver zu Boden fällt, löset sich leicht im heißen, aber schwer im kalten Wasser. An der Luft ist es beständig, im Lichte aber wird es braun. In der Hitze sublimirt sich die Benzoesäure, und läßt das Silber rein zurück.

Trommsdorff a. a. O. S. 174.

§. 2625.

Die Börnsteinsäure löset, nach Wenzel, das Silberoxyd auf. Dieses börnsteinsaure Silber (Succinate d'argent. Argentum ſuccinicum) schießt in Krystallen an, die aus langen, dünnen, über einander liegenden Blättern bestehen, die sich schwer im Wasser lösen, und im Feuer zersetzt werden.

Wenzel a. a. O. S. 245 ff.

§. 2626.

Die Milchzuckersäure schlägt, nach Scheele, aus dem salpetersauren Silber ein weißes Pulver nieder, das wahrscheinlich milchzuckersaures Silber (Sacholate d'argent. Argentum ſacholacticum) ist, das man aber noch nicht näher kennt.

§. 2627.

Die Ameisensäure verbindet sich, nach Arvidson, mit dem Silberoxyde zu dem ameisensauren Silber (Formiate d'argent. Argentum formicicum), welches schwer in rhomboidalische, schwertrocknende Krystallen anschießt, die sich leicht im Wasser lösen, und im Feuer zerstöhrt werden. Dieses Salz wird fast durch alle andere Säuren zersetzt.

Arvidson a. a. O. §. 13.

§. 2628. a.

Die Fettsäure wirkt etwas auf das metallische Silber, doch scheint sie nur äußerst wenig davon aufzunehmen, das Silberoxyd hingegen löset sich, nach Crell, in dieser Säure durch Digestion auf, und liefert damit ein fettsaures Silber (Sebate d'argent. Argentum sebacicum), das in kleinen bräunlichen Krystallen anschießt. Die Schwefelsäure zersetzt dieses Salz.

von Crell chemisches Journ. Th. II. S. 126. Th. IV. S. 56.

§. 2628. b.

Die Blausäure wirkt nicht auf das metallische Silber, allein das oxydirte löset sie völlig auf. Das blausaure Kali schlägt das Silber aus seiner Auflösung als blausaures Silber (Prussiate d'ar-

gent. Argentum borussicum) nieder, das ein weißes Pulver darstellt, bei dem Trocknen aber etwas gelblich wird.

§. 2629.

Das metallische Silber läuft bunt an, wenn es in Wasser gelegt wird, das mit Hydrothionsäure geschwängert ist. Das in Salpetersäure gelöste Silber wird durch die Hydrothionsäure mit schwarzer Farbe niedergeschlagen, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigt sich ein metallisches Häutchen von Silber. Es wird also ein Theil des Silberoxydes zerlegt, indem der andere mit dem Silberoxyd als ein hydrothionsaures Silber (Hydrothionate d'argent. Argentum hydrothionicum) zu Boden fällt. Einen gleichen Niederschlag bringt auch das hydrothionsaure Kali in den Silbersalzen hervor. Dieses hydrothionsaure Silber ist in den Säuren nicht lösbar.

§. 2630.

Die Salzsäure greift das metallische Silber nicht an, doch scheint sie in gasförmigem Zustande etwas darauf zu wirken. Das Silberoxyd hingegen ist der Salzsäure sehr nahe verwandt, selbst näher als der Salpetersäure und Schwefelsäure. Die Salzsäure schlägt daher aus diesen ein salzsaures Silber

(Muriate d'argent. Argentum muriaticum) nieder, und dieses thun auch alle alkalische und erdige salzsaure Salze.

§. 2631.

Das salzsaure Silber ist im Wasser sehr schwer löslich, und nach Monnet nimmt ein Pfund siedendes Wasser nur 3 bis 4 Grän davon in sich. Das salzsaure Silber besitzt eine weiße Farbe, wird aber, wenn es dem Lichte ausgesetzt wird, selbst unter Wasser und in verschlossenen Gefäßen leicht schwarz, welches nichts anders als eine Desoxydation des Silberoxydes ist. Es wird weit schneller schwarz, als die andern Silbersalze, bleibt aber unverändert, wenn es an einem dunkeln Orte aufbewahrt wird.

§. 2632.

Im Feuer ist das salzsaure Silber äußerst schmelzbar, und man kann es schon in einem Arzneyglase in gelinder Hitze zu einer bräunlichen, grauen, halbdurchsichtigen Substanz schmelzen, die einige Aehnlichkeit mit dem Horn hat, etwas zähe unter dem Hammer ist, und sich schneiden läßt, weshalb man sie auch Hornsilber genannt hat. Während dem Schmelzen durchdringt das Hornsilber wegen seiner Leichtflüssigkeit die irrdenen Schmelzgefäße sehr bald. Mehrere Chemiker haben behauptet, daß das salzsaure Silber

im offenen Feuer flüchtig sey, womit aber Engströms Versuche nicht übereinstimmen.

Engström in den neuen schwed. Abhandl. J. 1783. B. IV. S. 3 ff.

§. 2633.

Die Salzsäure hängt sehr fest am Silberoxyde, und auf nassem Wege soll sich die Trennung von demselben nicht vornehmen lassen, weil es sich in so geringer Menge im Wasser löst. Es verdiente indessen doch untersucht zu werden, ob durch ein anhaltendes Kochen mit kohlenstoffsaurem Kali sich eine Zersetzung bewirken läßt. Das ätzende Ammoniak löst das salzsaure Silber auf, und giebt damit ein dreifaches Salz, das ammoniakalische salzsaure Silber (Muriate d'argent ammoniacale. Argentum muriaticum ammoniacale). Die Auflösung desselben ist helle und durchsichtig, und wenn man sie freiwillig an der Luft verdunsten läßt, so bedeckt sie sich mit einer glänzenden blaulichen Haut, die metallisches Silber enthält.

§. 2634.

Das salzsaure Silber läßt sich auf verschiedene Art zersetzen, und das Silber daraus wieder in metallischer Gestalt darstellen. Obgleich diese Zersetzungsarten mehrentheils sehr kostspielig sind, so dienen sie

doch dazu, das Silber im höchsten Grad der Reinheit darzustellen, weil das salzsaure Silber, wenn es auch aus einem unreinen Silber verfertiget worden ist, wegen seiner geringen Lösbarkeit im Wasser, durch Auswaschen mit siedendem Wasser von den salzsauren Salzen anderer Metalle, die alle weit löslicher im Wasser sind, getrennt werden kann, so, daß es alsdenn ein ganz reines salzsaures Silber darstellt. Um also ein ganz reines Silber vermittelst des salzsauren Silbers darzustellen, löset man das unreine Silber in Salpetersäure auf, und tröpfelt in diese Auflösung so lange in destillirtem Wasser gelöstes salzsaures Natrum, bis nichts mehr niederfällt. Man gießt die Flüssigkeit ab, und kocht in einer irrdenen oder porcellainenen Schaale das salzsaure Silber so oft mit Wasser aus, bis dieses von dem salpetersauren Silber nicht mehr getrübt wird.

§. 2635.

Um nun jenes reine salzsaure Silber zu zersetzen, hat man verschiedene Methoden, von denen ich hier nur einige anführen will; die andern können erst in der Folge abgehandelt werden. Die Schwierigkeit bei der Zersetzung des salzsauren Silbers liegt darinne, daß es sehr leicht schmelzt, und den Tiegel durchdringt, ehe es zersetzt wird. Um dieses zu vermeiden, reibt man, nach Bergmann, das gut getrocknete salzsaure Silber mit zwei Theilen seines Krystallwassers beraubten Natrum

in einem gläsernen Mörser zusammen, und bildet daraus mit wenig Tropfen Wasser eine Kugel, die man in einen Schmelztiegel legt, dessen Boden mit ebenfalls trocknem zerfallenen Natrum bedeckt ist; man bedeckt dann noch das Ganze mit Natrum, stürzt über diesen Tiegel einen andern, und fängt ihn an ganz langsam zu erhitzen; er muß wohl eine Stunde lang in der Wärme stehen, ehe er anfängt roth zu glühen. Nach und nach verstärkt man das Feuer, so daß alles in einen guten Fluß kömmt, und läßt ihn dann erkalten. Wenn die Arbeit gut von Statten gegangen, so findet man nach dem Erkalten das Silber in metallischer Gestalt auf dem Boden des Tiegels, unter einer salzigten Schlacke, von der es durch Auswaschen und Hämmern befreiet wird.

Bergmann in seinen Opuscul. Vol. II. S. 421.

§. 2636.

Noch sicherer gelingt die Abscheidung nach Wenzels Methode, wie mich oft wiederholte Erfahrungen belehrt haben, auf folgende Art. Man reibt das recht gut ausgetrocknete salzsaure Silber mit feingepulverten, kohlenstoffsauren, recht ausgetrocknetem Kali in einer erwärmtem Reibschaale zusammen, schüttet das Gemenge in ein gewöhnliches trocknes Arzneyglas, das man in einen Schmelztiegel setzt, der so groß ist, daß das Glas nicht über den vierten Theil seiner Länge her-

aussteht, bestreuet aber vorher den Boden des Tiegels ebenfalls mit trocknem Kali. Man erwärmt ihn nun, und verstärkt allmählig das Feuer, daß das Silber nebst dem Glase in Fluß kömmt. Wenn der Tiegel nicht mehr helle glühet, wird er in kaltes Wasser getaucht, und die rissige Glasschlacke von dem Silber abgesondert, das man als ein Stück auf dem Boden des Tiegels antrifft. Man muß sich hier wohl hüten, während dem Schmelzen die Masse umzurühren, weil das Silber sonst in kleine Körnchen zertheilt wird, die sich in der Schlacke zerstreuen.

Wenzel a. a O. S. 124 ff.

§. 2637.

Was das Verhältniß der Bestandtheile des salzsauren Silbers anbetrifft, so stimmen die verschiednen Schriftsteller nicht mit einander überein, doch nähern sich die Angaben von Bergmann und Wenzel einander am mehrsten, daher sie auch bis jetzt fast von allen Scheidekünstlern als die wahren sind angenommen worden. Bergmann giebt in 100 Theilen des trocknen salzsauren Silbers 24,81 Säure, und 75,19 Silber, und Wenzel 24,76 Säure, und 75,24 Silber an. Kirwan setzt 19,23 Säure, und 80,77 Silber, Hildebrandt aber 18 Säure, 75 Silber und 7 Wasser. Alle diese Verhältnisse sind unrichtig, wie Bucholz durch neuere genau angestellte Versuche

fand, weil man, als sie bestimmt wurden, keine Rücksicht auf den Sauerstoff nahm. Zu 100 Theilen des aufgetrocknetsten salzsauren Silbers, sind, nach Bucholz, 11,5 Säure und 88,5 Silberoxyd enthalten.

Versuche zur Berichtigung des quantitativen Verhältnisses der Bestandtheile des reinen Silberkalks und des sogenannten Hornsilbers, von *Bucholz* in dessen Beiträg. St. II. S. 1 ff.

§. 2638.

Da die gemeine Salpetersäure selten frei von Schwefelsäure und von Salzsäure ist, so giebt sie mit dem Silber keine klare Auflösung, sondern es scheidet sich schwefelsaures und salzsaures Silber ab, die in Salpetersäure unauflöslich sind. Man bedienet sich daher des salpetersauren Silbers als eines Reinigungsmittels der Salpetersäure (§. 272.). Auch braucht man das salpetersaure Silber überhaupt als ein Reagens zur Entdeckung der Schwefelsäure und der Salzsäure und der schwefelsauren oder salzsauren Salze, die in einer Flüssigkeit enthalten sind, vorzüglich bei der Untersuchung der Wässer. Ein Gran salzsaures Natrum, in sechs Pfund destillirtem Wasser gelöst, giebt mit einigen Tropfen der gesättigten Lösung des Silbers in Salpetersäure schon einige weiße Streifen. Gegen die Schwefelsäure ist aber dieses Reagens bei weitem nicht so empfindlich, weil das entstandene

schwefelsaure Silber im Wasser lösbarer ist. Da das trockne salzsaure Silber 11,5 im Hundert Säure enthält, so läßt sich aus der Menge des Niederschlags, der aber wohl getrocknet seyn muß, auf die Menge der Salzsäure in der zu prüfenden Flüssigkeit schließen, man muß aber versichert seyn, daß der Niederschlag auch reines salzsaures Silber ist. Das schwefelsaure, in destillirtem Wasser gelöste Silber ist indessen noch ein sichereres Entdeckungsmittel der Salzsäure, weil es weder von der Schwefelsäure, noch den schwefelsauren Salzen affizirt wird. Flüssigkeiten, die freie Alkalien, oder in Kohlenstoffsäure gelöste Erden enthalten, können mit diesen Reagentien nicht auf Salzsäure geprüft werden, bevor man sie nicht mit reiner Salpetersäure gesättiget hat.

Bergmann de analysi aquarum; in seinen Opusc. Vol. I. S. 101. Ueber die Prüfungsmittel für die Salzsäure im freien oder verbundenen Zustande; von Hrn. R. Kirwan: in von Crells chem. Annal. 1800. B. I. S. 480 ff.

§. 2639.

Die Salzsäure ist dem Silber näher verwandt, als die mehrsten Säuren, und zersetzt daher die vorhin abgehandelten Silbersalze. Die salpetrigte Salzsäure löset weder das metallische Silber, noch dessen Oxyd auf, vielmehr giebt es damit salzsaures Silber. Auch ist es merkwürdig, daß, nach Scheele eine Mischung

von Arsenikſäure und Salzſäure das metalliſche Silber in Hornſilber verwandelt, wenn ſie damit gekocht wird, da doch ſonſt die Arſenikſäure und Salzſäure jede allein, keine bedeutende Wirkung auf das metalliſche Silber äußern.

§. 2640.

Die oxydirte Salzſäure verwandelt das metalliſche Silber in ſalzſaures Silber, ſie giebt nämlich ihr Oxygen an das Silber ab, und wird zur gemeinen Salzſäure, die ſich mit dem entſtandenen Silberoxyde verbindet. Ob die oxydirte Salzſäure mit Silberoxyd verbunden, ein Salz giebt, das von dem gewöhnlichen ſalzſauren Silber verſchieden iſt, verdienet doch erſt noch näher unterſucht zu werden.

§. 2641.

Die Flußſäure wirkt auf das metalliſche Silber nicht, löſet aber das Silberoxyd auf, und giebt damit das flußſaure Silber (Fluate d'argent. Argentum fluoricum), aus welchem die Schwefelſäure und die Salzſäure die Flußſäure ausſcheiden, deſſen übrige Eigenſchaften aber noch nicht weiter bekannt ſind.

§. 2642.

Die Boraxſäure greift das metalliſche Silber nicht an, ob ſie aber das Silberoxyd auflöſt, und

damit ein boraxsaures Silber (Borate d'argent. Argentum boracicum) bildet, weiß man noch nicht. Das mit Boraxsäure gesättigte Natrum schlägt zwar aus der salpetersauren Silberauflösung nichts nieder: allein es könnte gar wohl seyn, daß das boraxsaure Silber im Wasser leicht löslich wäre.

Theoph. Conr. Christ. Storr resp. *Reuss* diss. de Sale Sedativ. Hombergii. Tub. 1778. 4. S. 25.

§. 2643.

Was die Verwandtschaften des Silberoxydes zu den Säuren anbetrifft, so hat man bis jetzt folgende unvollständige Stufenleiter aufgestellt: Gallussäure, Salzsäure, Sauerkleesäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Citronensäure, Arseniksäure, Flußsäure, Weinsteinsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Blausäure, Kohlenstoffsäure.

Silber und einige andere Körper.

§. 2644.

Weder das ätzende Kali noch die andern feuerbeständigen Alkalien wirken auf das metallische Silber, weder auf dem nassen noch trocknen Wege, auch lösen sie das Silberoxyd nicht. Nach Bucholz aber nimmt

nimmt doch das siedende Barytwasser etwas Silberoxyd auf. Das Ammoniak hingegen nimmt das Silberoxyd in sich, und diese Auflösung läßt sich krystallisiren, und stellt ein ammoniakalisches Silberoxyd (*Oxide d'argent ammoniacal.* Argentum ammoniacale) dar. Diese Verbindung löset sich im heissen Alkohol, und fällt bei dem Erkalten daraus wieder in Krystallen nieder. Die Salzsäure und alle salzsaure Salze schlagen daraus salzsaures Silber nieder, auch die Phosphorsäure bringt einen Niederschlag darinnen hervor, nicht aber die Schwefelsäure, wie schon Marggraf bemerkte. Diese Verbindung läßt sich sowohl aus ätzendem Ammoniak und Silberoxyd, wie auch aus kohlenstoffsauren Ammoniak darstellen, und verdient in der That noch eine genauere Untersuchung. Es ist sehr merkwürdig, daß, nach Wenzel, die feuerbeständigen Alkalien das Silber aus seiner Auflösung in Ammoniak wieder als Silberoxyd abscheiden.

Marggraf a. a. O. §. 4. 6. 10. *Bergman* Opusc. Vol. III. S. 453. Wenzel a. a. O. S. 294 f.

§. 2645.

Weder die fetten, noch ätherischen Oele, noch der Alkohol, noch der Aether wirken auf das metallische Silber, und lösen auch das Silberoxyd nicht auf.

Tröpfelt man Kaliseife in eine Silberauflösung, so erfolgt zwar ein flockigter Niederschlag, der jedoch keine chemische Verbindung des Oels mit dem Silberoxyde zu seyn scheint. Aus den Auflösungen in Säuren nimmt der Aether das Silber ebenfalls nicht in sich.

§. 2646.

Die alkalischen und die erdigen Salze wirken auch nicht auf das Silber, und die salpetersauren Salze verpuffen nicht damit, doch scheinen die oxydirtsalzsauren Salze einige Wirkung darauf zu äußern, und etwas salzsaures Silber hervorzubringen.

§. 2647.

Mit dem Schwefel verbindet sich das Silber auf trocknem Wege sehr leicht, und eine Mischung aus Schwefel und Silber fließt im Feuer bey einer geringern Hitze, als bei der, bei welcher das Silber schmelzt. Um diese Verbindung zu erhalten, läßt man das Silber in einem Tiegel glühend werden, und wirft dann den Schwefel darauf. Je mehr man Schwefel nimmt, desto spröder wird die Masse. Man kann auch Schwefel und Silber schichtweise in einem bedeckten Schmelztiegel zusammenfließen lassen. Die Mischung ist schwärzlich, und schießt beym Erkalten zu länglichten, nadelförmigen Krystallen an, die ein Schwefelsilber (*Sulfur d'argent.* Argentum sulphuratum) dar-

stellen. Dieses Schwefelsilber fließt im Feuer leicht, und nimmt im Gießen sehr zarte und feine Eindrücke an. Mit salpetersaurem Kali verpufft es, und das Silber bleibt im metallischen Zustande zurück. Sonst kann man auch den Schwefel durch Rösten davon trennen, welches aber wegen der leichten Schmelzbarkeit des Gemisches sehr langweilig und beschwerlich ist. Behandelt man das Schwefelsilber in der Hitze mit Salpetersäure, so löset sich das Silber, und läßt den Schwefel zurück.

§. 2648.

Das Schwefelkali löset auf trocknem Wege das Silber auf, und die entstandene Verbindung läßt sich im Wasser lösen, es werden dazu acht Theile trocknes Schwefelkali auf einen Theil Silber erfordert. Wenn man das silberhaltige Schwefelkali (*Sulfure de potasse et d'argent.*) im Wasser löset, und stehen läßt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein schwarzes Pulver ab, welches man für Schwefelsilber hält, das aber wahrscheinlich Hydrothionsilber ist. Eine jede Säure schlägt auch aus der Lösung ein schwarzes Pulver nieder, das aus Schwefel, Hydrothionsäure und Silber besteht, und durch Verpuffen mit salpetersaurem Kali wieder zu metallischen Silber hergestellt wird. Die Lösung der Schwefelalkalien machen auf nassem Wege das metallische Silber ganz schwarz.

§. 2649.

Mit dem Phosphor läßt sich, nach Pelletier, das metallische Silber ebenfalls verbinden, wenn man einen Theil gefeiltes Silber in einem bedeckten Schmelztiegel mit zwei Theilen trockner, glasartiger Phosphorsäure und einem halben Theil Kohlenpulver behandelt. Das entstandene Phosphorsilber (*Phosphure d'argent.* Argentum phosphoratum) wiegt ein Viertel mehr, als das metallische Silber zuvor. Es ist weißgrau von Farbe, grobkörnig, zerbrechlich, springt unter dem Hammer. Man erhält diese Verbindung auch, wenn man auf das glühende Silber nach und nach kleine Stückchen Phosphor wirft. Das Silber kömmt dadurch leicht in Fluß, stößt aber bei seinem Festwerden und Zusammenziehen einen Theil Phosphor wieder aus, der sich entzündet, woraus sich ergiebt, daß das Silber im Schmelzen mehr Phosphor in sich nehme, als es in seinem festen Zustande zurückbehalten kann. Wenn das Phosphorsilber vor dem Löthrohre geschmolzen wird, so verdampft der Phosphor wieder, und verbrennt, und so läßt er sich denn ebenfalls bei dem Schmelzen unter der Muffel völlig wieder davon abscheiden.

Pelletier's oben §. 845 angef. Abh.

Silber und andere Metalle.

§. 2650.

Das Silber verbindet sich auf trocknem Wege mit

dem Golde sehr leicht. Zwar behauptet Homberg: daß, wenn man gleiche Theile dieser Metalle in einem Tiegel schmelzte, sie sich leicht von einander trennten, und das Gold nur ohngefähr ein Siebentheil seines Gewichts Silber zurück behielt, und Justi will sogar durch ein langes Schmelzen beyde Metalle rein von einander geschieden haben; nach Fourcroy hingegen entstehen eigentlich zwei Metallgemische, von denen das untere aus Gold besteht, das etwas Silber aufgenommen hat, das obere aber größtentheils Silber ist, das etwas Gold enthält. Rührt man die geschmolzenen Metalle gut durcheinander, so entsteht eine gleichförmige Mischung.

Homberg in den Mém. de l'acad. des sc. de Par. 1713. S. 87.

§. 2651.

Das Gemische von Gold und Silber ist sehr dehnbar, und das Gold ertheilt dem Silber eine größere Härte und Elastizität, auch bleicht das Silber das Gold sehr merklich; zwanzig Theile Gold werden von einem Theile Silber ziemlich blaß, aber ein Theil Gold benimmt kaum vier Theilen Silber die Farbe.

§. 2652.

Wenn man in eine Auflösung des Goldes in oxydirter Salzsäure, oder salpetrigter Salzsäure metalli-

sches Silber schüttet, so verwandelt sich dieses in salzsaures Silber; zugleich aber fällt auch das Gold in metallischer Gestalt zu Boden, und vermengt sich damit. Auch entsteht ein Niederschlag, wenn man eine Goldauflösung in salpetrigter Salzsäure und eine Silberauflösung in Salpetersäure zusammenschüttet, der aus Goldoxyd und salzsaurem Silber besteht, und eine braune Farbe besitzt.

§. 2653.

Das Gold kann von dem Silber auf verschiedene Art getrennt werden, weil beide Metalle verschiedene Auflösungsmittel haben. Die erste Art ist die Scheidung durch Cementirung, die jedoch unvollkommen, weitläuftig und langweilig ist, und nur bei grossen Massen, wo das Gold mit vielem Silber verbunden ist, sich mit Nutzen anwenden läßt. Es wird das goldhaltige Silber in dünne Bleche geschlagen, und diese werden nun in einer Cementirbüchse schichtweise mit einem Cementpulver, woraus sich in der Hitze salzsaure oder salpetersaure Dämpfe entbinden, eingelegt, das Gefäß verklebt, und nun stufenweise erhitzt, bis es mäßig glühet. In diesem Hitzgrade muß es nun mehrere Stunden lang erhalten werden, und nie darf man das Feuer so sehr vermehren, daß das Metall zum Fließen kommt. Nach dem Erkalten werden die Bleche herausgenommen, sorgfältig von dem Cementpulver befreiet, und mit Wasser ausgekocht und

gewaschen. Diese Operation muß wiederholt werden, wenn das Gold ziemlich rein werden soll, und völlig rein wird es auf diese Art doch nicht. Das Cement enthält nach geschehener Arbeit das oxydirte Silber, das man wieder daraus gewinnt, indem man das Cementpulver mit Blei, oder mit Bleioxyd und Kohlenstaube schmelzt, und das silberhaltige Blei auf die in der Folge beschriebene Art abtreibt. Die Menge von Vorschriften, welche ältere Schriftsteller zu dem Cementpulver gegeben haben, laufen doch immer nur auf ein Gemenge hinaus, aus dem sich Salzsäure oder Salpetersäure entbindet, z. B. ein Gemenge von einem Theile salzsaurem Natrum, eben so vielem rothen schwefelsauren Eisen, und Ziegelsteinmehl; oder aus einem Theile salzsaurem Ammoniak, zwei Theilen salzsaurem Natrum und vier Theilen Ziegelsteinmehle; oder auch aus einem Theile salpetersaurem Kali und drei Theilen gestoßenen Schmelztiegelscherben. Daß man nie salpetersaure und salzsaure Salze zugleich anwenden darf, versteht sich von selbst, weil sonst auch das Gold angegriffen wird. Gewöhnlich befeuchtet man das Cementpulver vorher mit etwas Wasser.

Macquers chem. Wörterb. 2. Ausgabe. Th. V. S. 660. ff.

§. 2654.

Die zweite Art ist eine Scheidung auf nassem Wege, die darinne bestehet, daß man das sil-

berhaltige Gold mit Salpetersäure digerirt, wodurch das Silber aufgelöst wird, das Gold aber zurückbleibt. Die Erfahrung hat aber gelehrt, daß, wenn diese Scheidung vollständig erfolgen soll, das Silber in dem Gemische das Uebergewicht haben müsse, weil sonst die Silbertheilchen so sehr durch das Gold für den Angriff der Salpetersäure geschützt werden: es müssen, wenn sich das Silber vollständig auflösen soll, drei Theile desselben nur mit einem Theile Gold verbunden seyn. Hat man daher ein goldhaltiges Silber, bei dem das nicht der Fall ist, so schmelzt man es vorher mit so vielem Silber zusammen, daß nun das Gold nur den vierten Theil in der Mischung ausmacht. Daher auch diese Arbeit den Namen: die Scheidung durch die Quart, oder das Quartiren, erhalten hat.

Um vorher ohngefähr das Verhältniß des Goldes zum Silber aufzufinden, bedient man sich der Probiernadeln, wovon in der angewandten Chemie gehandelt wird.

§. 2655.

Man verwandelt nun das goldhaltige Silber jetzt in dünne Bleche, oder Röllchen, und übergießt sie in einem gläsernen Kolben mit verdünnter, aber sehr reiner Salpetersäure, und unterstützt die Auflösung durch gelinde Wärme. Hierauf gießt man die Silberauflösung von dem Golde ab, gießet auf dasselbe noch etwas reine aber stärkere Salpetersäure, und läßt sie damit

sieden, damit alles Gold gelößt wird. Man gießt dann die Säure wieder ab, und wäscht das Gold mit reinem Wasser ab, und glühet es auf einem Scherben unter einer Muffel aus, bis es wieder seinen Metallglanz erhalten hat, oder schmelzt es in einem Tiegel zusammen. Wenn die Salpetersäure rein war, so löset sich nichts vom Golde mit auf.

§. 2656.

Das Gold kann auf diese Art völlig rein vom Silber gemacht werden, und wenn es vorher von den unedlen Metallen, auf die nachher anzuzeigende Art, befreiet ist, so kann es jetzt als ein chemisch reines Gold angesehen werden. Zwar behauptet Cramer: daß bei der sorgfältigsten Arbeit das Gold noch immer einen Hinterhalt von 0,002 Silber besitze; was aber die französischen Chemiker, Hellot, Macquer und Tillet, läugnen. Es scheint hauptsächlich zur gewünschten Gelingung des Processes ein zweites sorgfältiges Sieden des Goldes mit etwas stärkerer Salpetersäure, als das erstemahl angewendet wurde, nöthig zu seyn.

§. 2657.

Die salpetersaure Auflösung, die das Silber enthält, kann nun entweder durch Kali niedergeschlagen, und das ausgewaschene Silberoxyd durch bloses Glü-

hen wieder zu Metall hergestellt werden, oder man kann daraus das Silber durch Kupfer gleich in metallischer Gestalt niederschlagen.

§. 2658.

Das goldhältige Silber kann auch durch Sieden mit salpetrigter Salzsäure geschieden werden, wodurch das Gold gelöst, das Silber aber durch die Salzsäure als salzsaures Silber abgeschieden wird. Eine vollständige Zerlegung erfolgt aber auf diese Art nur mit Schwierigkeit, und noch da am besten, wenn drei bis vier Theile Gold mit einem Theile Silber verbunden sind. Das Gold kann aus dieser Auflösung auf die nachher anzuzeigende Art durch grünes schwefelsaures Eisen metallisch niedergeschlagen, das salzsaure Silber aber auf die bekannte Art zerlegt werden.

§. 2659.

Eine dritte Art, das Gold von dem Silber auf trocknem Wege zu trennen, ist die Scheidung durch Guß und Fluß. Diese Scheidung gründet sich darauf, daß das Gold vom Schwefel im Schmelzen nicht aufgelöst wird, wohl aber das damit verbundene Silber. Man wendet diese Operation nie im Kleinen an, um sich ein chemisch-reines Gold zu verschaffen, sondern nur im Großen, wo nämlich das Gold mit zu vielem Silber verbunden ist, und die Abschei-

dung vom letztern auf nassem Wege mehr Kosten verursachen würde, als sein eigner Werth beträgt, daher auch diese Operation eigentlich in die angewandte Chemie gehört. Es ist dieser Proceß wirklich mit vielen Schwierigkeiten verknüpft, und wird, nach Bergman, am besten auf folgende Art angestellt. Man körnt das goldhaltige Silber zuerst, wiegt es dann genau, und legt 0,12 des Ganzen davon zurück; das übrige wird nun mit dem achten Theile seines Gewichts Schwefel vermengt, in einen Ipsertiegel gethan, der gut zugedeckt, und in einen Windofen gestellt wird, worauf man die Masse behutsam schmelzen läßt. Nach der ersten Stunde schüttet man ein Drittel der zurückgelegten 0,12 Theile hinzu, nach der zweiten Stunde wieder ein Drittel, und nach der dritten Stunde wieder ein Drittel hinzu. Man rührt das Gemenge jedesmal gut um, und läßt es dann in dem Tiegel noch einige Stunden im Feuer stehen. Wenn sich nun auf der Oberfläche keine Silberkörner mehr zeigen, so nimmt man ihn heraus, weil sonst, wenn man ihn noch länger stehen läßt, vieles Silber mit dem Golde zu Boden fällt. Man gießet hierauf die Masse in einen erwärmten, mit Fett ausgestrichenen Giespuckel, und läßt sie erkalten. Man findet dann das geschmolzene, noch silberhaltige Gold auf dem Boden, das man nun auf eine der vorigen Arten völlig vom Silber reiniget, Die Schlacke, welche Schwefelsilber ist, wird dann auf einem Heerde von Reißblei und Thon unter einer

Muffel gelinde erhitzt, und behutsam mit einem Handblasebalge darüber geblasen, wodurch der Schwefel verbrennt und sich verflüchtiget, und das Silber rein zurück läßt.

Bergman in Scheffers chem. Vorlesungen. S. 448 ff.

Das Schwefelkali ist dem Silber näher verwandt, als dem Golde, daher hat es Herr von Engström zur Scheidung des Goldes vom Silber empfohlen. Man soll nämlich das goldhaltige Silber mit einer solchen Menge Schwefelkali schmelzen, die hinreichend ist, das Silber aufzulösen. Allein die größte Schwierigkeit liegt darinne, das richtige Verhältniß zu finden; denn nimmt man zu viel Schwefelkali, so wird auch das Gold aufgelöst. Deshalb möchte diese Scheidungsmethode wohl von keinem besondern praktischen Nutzen seyn.

§. 2660.

Das Silber verbindet sich auch mit der Platina; ein Theil derselben macht, nach Bergman, dreißig Theile Silber merklich dunkel. Mit viel Platina ist indessen das Silber nur bei einem starken Feuer zusammen zu schmelzen, so erfordern gleiche Theile Silber und Platina schon eine sehr starke Weißglühhitze. Das daraus entstehende Metallgemische ist härter, dunkler und spröder, als das Silber, auch ist sein Korn weit gröber. Sieben Theile Platina und ein Theil Silber schmelzen leicht, die Verbindung ist noch ziemlich dehnbar, das Korn grob, und die Farbe weniger weiß, als die des Silbers. Lewis bemerkte, daß bei

dem Schmelzen des Silbers mit Platina sich ein Theil der letztern wieder absonderte; vermuthlich ist es hier der Fall wie bei'm Golde, daß zwei Metallgemische entstehen, eine silberhaltige Platina, und ein platinahaltiges Silber. Das Silber kann von der Platina durch Auskochen mit Salpetersäure wieder vollkommen ausgeschieden werden. Sonst kann man auch die silberhaltige Platina mit Quecksilber anreiben, welches das Silber in sich nimmt, die Platina aber zurück läßt.

§. 2661.

Aus der Auflösung der Platina in oxydirter Salzsäure oder salpetrigtsaurer Salzsäure schlägt sich metallische Platina nieder, wenn man Silberbleche hineinlegt, aber das Silber verwandelt sich zugleich in salzsaures Silber, das sich mit der Platina vermengt. Wahrscheinlich wird die Platina aus allen Platinasalzen durch metallisches Silber abgesondert. Vermischt man eine Auflösung der Platina in salpetrigter Salzsäure mit einer Auflösung des Silbers in Schwefelsäure oder Salpetersäure, so fällt Platinaoxyd mit salzsaurem Silber als ein gelbes Pulver zu Boden.

Quecksilber.

§. 2662.

Das Quecksilber (*Mercure.* Hydrargyrum) ist ein Metall von dem Glanze und der Farbe des Sil-

bers, das in der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre stets in flüssiger Gestalt vorkömmt. Nach der Platina und dem Golde ist es das dichteste Metall, und in seinem reinsten Zustande ist sein specifisches Gewicht gegen destillirtes Wasser 14,110, und im Zustande der Festigkeit ist es gewiß noch weit größer. Das Quecksilber ist nämlich so gut ein festes Metall, wie ein jedes anderes, allein es bedarf, um flüssig zu seyn, eines so geringen Wärmegrades, daß selbst die Temperatur der Atmosphäre in den kältesten Wintertagen bei uns hinreichend ist, es zu schmelzen. Das Quecksilber ist also weit leichtflüssiger, wie das Eis. Braun in Petersburg war der erste, der das Quecksilber im Jahre 1759 durch Hülfe einer sehr strengen, natürlichen Kälte, die er noch durch künstliche, kaltmachende Mischungen vermehrte, in einen festen Zustand versetzte; nachher hat man es an mehrern Orten durch künstliche Kälte in den festen Zustand versetzt, und Pallas fand, daß es in Sibirien sogar bey einer natürlichen Kälte gefror. Blagden zeigte zuerst, daß, um das Quecksilber in festen Zustand zu versetzen, bei weitem keine so sehr große Kälte nöthig sey, als Braun angegeben, sondern daß sie zwischen 39 und 40° unter 0 nach Fahrenheits Thermometer statt finde, womit auch die neuern Versuche übereinstimmen. Lowitz brachte durch eine Mischung aus krystallisirtem ätzenden Kali und trocknem Schnee sehr leicht eine Kälte hervor, bei der das Quecksilber fror, nachher

fand er auch, daß der zum Krystallisationspunkt abgerauchte, erstarrte, in der Kälte gepulverte und mit trocknem Schnee gemengte salzsaure Kalk dasselbe bewirkte. Er brachte dadurch eine Masse von 35 Pfund Quecksilber zum Gestehen. Fourcroy, Vauquelin, Guyton, Rouppe, Hassenfratz, Walter, Bonjour, Hachette, Waller, ich selbst u. a. m. haben diese Versuche mit demselben Erfolg wiederholt. Das Quecksilber besitzt in diesem Zustande der Festigkeit einen schönen Silberglanz, läßt sich hämmern und schneiden, giebt einen dumpfen Klang, wie Blei, von sich, und ist sehr biegsam. Auf der Oberfläche fand Pallas das gefrorne Quecksilber mit ästigen Runzeln besetzt, und im Bruche körnig. Die französischen Chemiker erhielten es durch das Gefrieren in vollkommenen octaedrischen Krystallen. Nach Guyton adhärirt es in diesem Zustande stark mit dem Glase.

De admirando frigore artificiale, quo mercurius est congelatus, Diss auct. I. A. *Braunio*, Petrop. 1764. 4. und in den *Comment. petropol. nov.* T. XI. S. 268. Dissertatio continens partim additamenta nova et supplementa ad dissertationem de congel. mercurii etc. auct. I. Ad. *Braunio*; ebend. S. 302. Blagden in den Philosoph. Transact. Vol. LXIII. S. 329 ff. *Hutchins* Experiments for ascertaigning the point of mercurial congelation; ebend. Vol. LXVI. S. 174. D. Pet. Simon Pallas Reise

durch Sibirien. Th. III. S. 326 ff. Nouvelles Experiences pour servir à determiner le vray point de congelation du mercure — par Mr. *Matthieu Gouthrie*, à S. Petersbourg 1785. übers. in den Samml. zur Phys. u. Naturgesch. B. III. St. V. S. 573. Walker in Grens Journ. d. Phys. Jahr 1790. B. II. S. 358. Versuche über Hervorbringung künstlicher Kälte, vom Hn. Lowitz, in von Crells chem. Annal. 1796. B. I. S. 529 ff. Fourcroy u. Vauquelin in der §. 2329. angef. Abhandl. Rouppe in *Gilberts* Annal. der Phys. B. I. S. 488 ff. Expériences sur les réfroidissements artificiels, par le C. *Guyton*; in den *Annal. de Chim.* Tom. XXIX. S. 290. Expériences de la congelation du mercure, faite à l'école centrale de traveaux publics, par les Cit. *Hassenfratz*, *Welter*, *Bonjour* et *Hachette*; im Journ. de l'ecol. polytechn. Cah. I. S. 123 ff. vergl. Trommsdorffs Journ. d. Pharm. B. VIII. St. I. S. 402 ff. Communication from Mr. W. H. *Pepy* jun. containing an Account of some interresting Experiments on the Production of Artificial Cold, in one of which fifti-six Pounds of Mercury was frozen into a solid Mass; in *Tillachs* Philos. Magaz. Vol. III. S. 76. ff.

Das Quecksilber findet sich in der Natur 1) im metallischen Zustande, als reines Quecksilber, oder mit Silber verbunden als Silberamalgama, oder mit Kupfer als Kupferamalgama; 2) verlarvt, als Zinnober und Quecksilberlebererz; oder 3) vererzt mit Salzsäure als Hornerz, mit

mit Schwefelsäure als Turpit, oder als Quecksilberoxyd mit Schwefel als mineralischer Mohr.

§. 2663.

Das reine metallische Quecksilber hat weder Geruch, noch Geschmack. Da es in der Temperatur unseres Clima beständig geschmolzen ist, so nimmt es bei der Zertheilung auch allemal eine kugelförmige Gestalt an, und steht in gläsernen Röhren und irdenen Gefäßen mit einer konvexen Fläche, in metallenen Röhren hingegen, mit denen es cohärirt, mit concaver Fläche. Es läßt sich durch den Druck in eine sehr große Menge kleine Tröpfchen zertheilen. Lieberknecht erzählt: daß er ein Quecksilberkügelchen von 6 Linien im Durchmesser durch einen Schlag mit dem Hammer in so feine Tröpfchen zertheilt habe, daß er durch das Mikroskop an 10 000000 derselben habe bemerken können. Schüttet man das Quecksilber auf ein Leder und windet dasselbe zusammen, so strömt es wie ein feiner Silberregen durch die Poren des Leders.

§. 2664.

Das Quecksilber ist ein sehr guter Leiter für die Wärme; wenn man daher ein Stück rothglühendes Eisen hineintaucht, welches in der Luft, selbst unter Wasser noch einige Zeit roth glühet, so hört dieses fast im Augenblick zu glühen auf. Steckt man die Hand in das Quecksilber, so entstehet ein Gefühl von Kälte,

weil das Quecksilber der Haut schnell einen Theil des Wärmestoffes entzieht. Durch die Wärme dehnt sich das Quecksilber sehr aus, und wenn es einige Grade über den Siedpunkt des Wassers erhitzt ist, so fängt es an zu verdunsten. Bei einer Hitze von 600° Fahrenheit fängt es wirklich an zu sieden, und sich in wahre Dämpfe zu verwandeln. Wenn es rein ist, so hinterbleibt kein Rückstand; das Quecksilber ist also ein flüchtiges Metall.

§. 2665.

Wenn die Erhitzung des Quecksilbers bis zum Sieden in freier Luft vorgenommen wird, so erhebt sich ein weißer Dampf, der der Gesundheit sehr nachtheilig ist. In verschlossenen Gefäßen verdichtet sich dieser Dampf wieder zu metallischen Kügelchen. Das Quecksilber läßt sich also destilliren, und dadurch von andern Metallen, die es bisweilen enthält, z. B. Blei, Wißmuth und Zinn, befreien. Am besten ist es, wenn man zur Destillation eine eiserne oder irdene Retorte wählt, in Ermangelung derselben kann man aber auch eine gut beschlagene gläserne Retorte nehmen. Man füllt die Retorte so weit mit Quecksilber an, daß ohngefähr zwei Drittel ihres Raums leer bleiben, legt sie in einen Windofen ins offene Feuer, läßt ihren Hals fast senkrecht herab hängen, und befestiget an derselben eine Röhre von dichter Leinwand, oder steifen Papier, und legt einen Kolben vor, der so weit mit

Wasser gefüllt ist, daß die Röhre mit ihrem untern Ende dasselbe erreicht. Man verstärkt das Feuer, bis das Quecksilber siedet, da es dann übergeht, und sich in dem vorgeschlagenen Wasser sammelt. Nach beendigter Arbeit gießt man das Wasser von dem Quecksilber ab, und hebt dieses als gereinigtes Quecksilber auf.

§. 2666.

Durch die Destillation in verschlossenen Gefäßen erleidet das Quecksilber keine Veränderung. Boerhave hat es fünfhundert und zehnmal nach einander destillirt, ohne daß es eine Veränderung erlitte; es hatte sich blos etwas graues Pulver abgesondert, das aber nichts als ein Quecksilberoxyd war, welches seine Entstehung der in den Gefäßen befindlichen atmosphärischen Luft zu verdanken hatte.

§. 2667.

Wenn sich das Quecksilber in trockner Luft eingeschlossen befindet, und ruhig stehen bleibt, so erleidet seine Oberfläche keine Veränderung, und rostet nicht; wenn man es hingegen reibt oder schüttelt, so sammelt sich auf der Oberfläche desselben bald ein grauer Staub, der nicht aus Unreinigkeiten entsteht, die sich aus der Luft darauf absetzen, wie man sonst glaubte, sondern der vielmehr ein wirkliches Quecksilberoxyd ist. Schüt-

telt man das reine metallische Quecksilber in einer Flasche, die mit dem reinsten Sauerstoffgas angefüllt, und gut verschlossen ist, mehrere Stunden anhaltend hintereinander, so entsteht dieses graue Pulver sehr häufig, und wenn nun die Flasche unter Wasser geöffnet wird, so wird sie ganz damit angefüllt, wenn das Schütteln lange genug fortgesetzt, und das Sauerstoffgas ganz rein war, zum Beweis, daß aller Sauerstoff sich mit dem Quecksiber verbunden hat. Das schwarzgraue Pulver ist also ein wahres Quecksilberoxyd, und zwar ein unvollkommenes Quecksilberoxyd (*Oxide de mercure noirâtre.* Oxydum hydrargyri nigrum). Es besitzt einigen Geschmack, und auch einigen Geruch, ist aber im Wasser nicht löslich. Wenn man das metallische Quecksilber mit atmosphärischem Gas schüttelt, so erfolgt dasselbe, der Sauerstoff verbindet sich mit dem Quecksilber, und das Stickstoffgas bleibt zurück. Durch Reiben des Quecksilbers mit harten, oder mit zähen Substanzen, die durch ihre Dazwischenkunft das Quecksilber zertheilen, und die Theilchen desselben von einander halten, befördert man diese Oxydation des Quecksilbers sehr.

Die Arbeit, wodurch das Quecksilber in unvollkommenes Quecksilberoxyd verwandelt wird, und seine metallische Gestalt verliehrt, nennte man sonst das Mortifiziren oder Tödten des Quecksilbers (Extinctio mercurii).

Bemerkung über die Tödtung des Quecksilbers durch verschiedene Substanzen, und die Säurung,

welche bei diesem, in vielen pharmacevtischen Arbeiten angewandten Verfahren statt findet; vom Bürger Fourcroy; in Trommsdorff's Journ. d. Pharmac. B. VI. St. 2. S. 211 u f. übers. aus dem Journ. de la Soc. de pharm. An V. S. 43 ff.

§. 2668.

Wenn die Luft und die Wärme gemeinschaftlich auf das Quecksilber wirken, so erfolgt die Oxydation noch vollständiger, und das Quecksilber verwandelt sich in ein vollkommenes Quecksilberoxyd (*Oxide de mercure rouge*. Oxydum hydrargyri rubrum). Dieses vollkommene Oxyd erhält man, wenn man das Quecksilber in leicht bedeckten Gefäßen von Glas mehrere Monate lang einer solchen Hitze aussetzt, bei der das Quecksilber als Dampf aufsteigt. Man erreicht, nach Weigel, seinen Zweck am besten, wenn man folgende Handgriffe anwendet: 1) nicht weniger als ein halbes Pfund Quecksilber auf einmal zur Arbeit anwendet; 2) den Proceß in einer Setzphiole anstellt, die einen sehr flachen Boden und einen dreiviertel Zoll weiten, vier Fuß langen Hals hat; 3) die Oeffnung der Phiole nur leicht mit Papier bedeckt, so, daß die atmosphärische Luft hinlänglichen Zutritt dazu hat; und 4) daß man im Sandbade den rechten Grad des Feuers ununterbrochen so giebt, daß der Dampf des Quecksilbers einen bis zwei Fuß hoch steigt, und dann

wieder zurückfällt. Auch ist es gut, wenn man das entstandene rothe Quecksilberoxyd bisweilen herausnimmt, und von dem noch metallischen Quecksilber absondert. Daß die Arbeit sehr beschleuniget wird, wenn man an den Hals der Phiole eine Röhre küttet, die mit einem Gazometer in Verbindung steht, der mit Sauerstoffgas angefüllt ist, läßt sich leicht begreifen; hierbei hat man noch den Vortheil, beobachten zu können, daß in dem Maaße, wie sich das rothe Quecksilberoxyd bildet, das Sauerstoffgas des Gazometers verschwindet.

Christ. Ehrenfr. Weigel; in seinen chemisch-mineral. Beobacht. Th. I. S. 23 ff. u. Th. II. S. 3 ff. und im neuen Hamb. Magaz. B. X. S. 541.

§. 2669.

Nach van Mons soll man auch auf nachfolgende Art in sehr kurzer Zeit das metallische Quecksilber in rothes Quecksilberoxyd verwandeln können, wenn man gleiche Theile metallisches Quecksilber und rothes Quecksilberoxyd in einem steinernen Mörser so lange zusammenreibt, bis alles in ein graues Oxyd verwandelt worden ist, das man in einer offenen Schaale, worinne es viel Fläche hat, einem Grade der Hitze aussetzt, der bald ans Glühen gränzt. Das unvollkommene Oxyd soll sich im Kurzen mit Sauerstoff aus der Atmosphäre sättigen, und zum rothen vollkommenen

Oxyde werden. Der Versuch ist aber mehrern Chemikern nicht gelungen.

Van Mons in *Gren's* Journ. der Phys. B. VIII. S. 13 ff.

§. 2670.

Dieses rothe Quecksilberoxyd besitzt eine blättrige Fügung, ist schimmernd, und hat einen eignen scharfen metallischen Geschmack. Es ist specifisch leichter, als das metallische Quecksilber, und schwimmt deshalb auf demselben; aber sein absolutes Gewicht ist, nach Lavoisier (§. 163.), um 7,75 vermehrt worden. Baume behauptete, daß es sich in geschlossenen Gefäßen sublimire, und Fourcroy sagt, daß es in offenen Gefäßen als ein glasartiger, durchscheinender Körper von der schönsten Carminfarbe sich sublimire, allein beides ist irrig, und der höher sitzende sogenannte Sublimat rührt von nichts anders her, als von in Dünsten aufgestiegenen, und daher etwas höher sich als Oxyd angesetzten, Quecksilber. Das fertige rothe Quecksilberoxyd läßt sich nicht sublimiren. Um dieses glänzende, gleichsam krystallinische rothe Quecksilberoxyd von einem andern nachher anzuführenden rothen Oxyde zu unterscheiden, welches eine mehr gelbrothe Farbe besitzt, und pulverigt ist, nennt es van Mons halbverglastes rothes Quecksilberoxyd (Oxide de mercure rouge demi-vitreux).

Baume', erläuterte Experimentalchem. Th. II. S. 437. *Fourcroy* System des connaiss. Tom. V. S. 295. Van Mons in Scherers allgem. Journ. d. Chem. B. IV. S. 113 ff.

§. 2671.

Wenn man das rothe Quecksilberoxyd für sich allein erhitzt, so verliehrt es seine rothe Farbe, wird dunkler, dann schwarz, und so wie es anfängt zu glühen, so verwandelt es sich in metallisches Quecksilber. Da das Quecksilberoxyd ohne Zusatz von einem entzündlichen Körper sich wiederherstellen läßt, so ist es darin den Oxyden der edeln Metalle ähnlich.

§. 2672.

Wenn man das fast bis zum Glühen erhitzte Quecksilberoxyd, was dadurch eine schwarze Farbe angenommen hat, wieder erkalten läßt, so wird während dem Erkalten die Farbe immer heller, und zuletzt wieder ganz roth, dabei wird, wie van Mons zuerst zeigte, Sauerstoffgas absorbirt. Das Quecksilber geht also bei dieser stufenweise vermehrten Erhitzung verschiedene Grade der Oxydation zurück, und wird erst beim Glühen wieder metallisch, nimmt aber, wenn man die Erhitzung nicht bis dahin treibt, das Oxygen allmählig wieder auf, und wird so wieder zum vollkommenern Oxyde.

Schreiben des Herrn *van Mons* über die Basis der Lebensluft im Quecksilberkalke; in *Gren's* Journ. der Phys. B. VIII. S. 3 ff.

§. 2673.

Priestley bemerkte zuerst (1774), als er diese Reduktion des rothen Quecksilberoxyds in einer Retorte anstellte, die mit dem pneumatischen Apparate in Verbindung stand, daß sich dabei Sauerstoffgas entband, was nachher durch mehrere Chemisten bestätiget worden ist. Durch diese Thatsache ist der Grund zu dem Gebäude der neuern pneumatischen Chemie gelegt worden. Gren und Westrumb läugneten, daß das rothe Quecksilberoxyd im Feuer Sauerstoff entwickelte, und ich mußte ihnen beipflichten, da ich in mehrern Versuchen ebenfalls kein Gas erhielt. Es entstand ein lebhafter Streit, an welchem mehrere Chemiker Theil nahmen, und der mit großer Heftigkeit von allen Partheien geführt wurde, endlich aber durch van Mons Versuche völlig aufgeklärt wurde. Die eine Parthei unterwarf nämlich das Quecksilberoxyd, nachdem sie es bis zum Glühen erhitzt hatte, brachte es in diesem heissen Zustande schnell in die erhitzten Destillirgefäße, und erhielt dann nur so wenig Sauerstoffgas, daß die Entwickelung desselben nicht bemerkt werden konnte, eben weil, nach van Mons Versuchen, das Quecksilberoxyd bey dem Erhitzen bis zum Glühen fast allen Sauerstoff von sich giebt, und in den Zustand eines un-

vollkommenen Oxyds übergeht, das nur noch wenig Oxygen enthält. Dieses Erhitzen wurde unternommen, um alles Wasser abzuscheiden, welches das rothe Quecksilberoxyd, so wie mehrere Metalloxyde, wirklich aus der Atmosphäre einsaugt. Ich bemerkte, daß, wenn das erhitzte Quecksilberoxyd mit Wasser benetzt wurde, es dann wirklich Sauerstoffgas gab. Auch dieses ist nun, nach van Mons Versuchen, zu erklären; durch das Wasser wird nämlich das unvollkommene Oxyd abgekühlt, es saugt dann Oxygen aus der Luft ein, und wird nun wieder zum vollkommenen Oxyd. Gewiß würden diese Thatsachen nicht übersehen worden seyn, wenn nicht die Vorliebe für das Alte uns durch eine gefärbte Brille hätte sehen lassen. Aber so ist es mit dem Menschen; seine Eigenliebe überredet ihn, er sey frei vom Vorurtheil fürs Alte, während ihn dasselbe im Irrthume erhält; er glaubt unpartheiisch zu prüfen, wo er schon entschieden hat.

Priestley's Versuche u. Beobachtungen. Th. II. S. 181. Lavoisier a. a. O. §. 163.

§. 2674.

Wenn man, nach Fourcroy, das rothe Quecksilberoxyd der Sonne aussetzt, so nimmt es eine dunklere Farbe an, verliehrt Sauerstoff, und geht in einen unvollkommnern Zustand der Oxydation über. Man

muß es daher sorgfältig vor dem Einflusse des Lichts schützen.

§. 2675.

Das Wasser löset weder das metallische Quecksilber, noch dessen Oxyde. Man will zwar die Bemerkung gemacht haben, daß das mit Quecksilber gekochte Wasser eine wurmtödtende Wirkung äußere, höchst wahrscheinlich rührt aber diese Wirkung von etwas unvollkommenen Quecksilberoxyde her, das vom Wasser mit weggespült worden ist, und mechanisch in demselben schwimmt. Deshalb dürfte ein solches Wasser, wenn es sorgfältig filtrirt worden, wohl gänzlich unwirksam seyn.

Quecksilber und Säuren.

§. 2676.

Die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure wirkt weder in der Hitze, noch in der Kälte auf das metallische Quecksilber, die konzentrirte Säure hingegen greift es in der Hitze an. Nach dem verschiedenen Verhältniß des Quecksilbers zu der Schwefelsäure, und nach der verschiedenen Temperatur, die man anwendet, entstehen auch verschiedene Verbindungen, deren genauere Kenntniß wir dem Bürger Fourcroy verdanken. Wenn man einen Theil metallisches Quecksilber

mit einem und einem halben Theile konzentrirter Schwefelsäure in einer Retorte bis zum Sieden erhitzt, die mit dem pnevmatischen, mit Quecksilber angefüllten Apparate in Verbindung steht, so entwickelt sich schwefelichtsaures Gas, und zwar in dem Maaße, wie die Mischung erhitzt wird. Das Quecksilber zersetzt einen Theil der Schwefelsäure, entzieht ihm den Sauerstoff, und die schweflichte Säure entweicht. Unterbricht man die Arbeit, ehe die Masse ganz trocken geworden ist, und gießt die darüber stehende Flüssigkeit ab, und spült sie ganz leichte mit destillirtem Wasser ab, so erhält man eine weiße Masse, die durch kochendes Wasser nicht gelb wird, einen sauren, metallischen Geschmack besitzt, und saures schwefelsaures Quecksilber (*Sulfate de mercure acide.* Hydrargyrum sulphuricum acidum) heißt.

Fourcroy System. des connaiss. Tom. V. S. 311 ff.

§. 2677.

Dieses saure schwefelsaure Quecksilber kann eine sehr verschiedene Menge von Schwefelsäure enthalten, je nachdem man durch die Hitze mehr oder weniger daraus entbunden hat. Nimmt man anfangs gleich ein größer Verhältniß von Schwefelsäure, so ist das zurückbleibende saure schwefelsaure Quecksilber auch weit löslicher im Wasser.

§. 2678.

Als ein reines Salz ist dieses saure schwefelsaure Quecksilber aber nicht anzusehen, sondern vielmehr als eine Vermengung von zwei Salzen. Wenn man nämlich jene zurückbleibende saure Masse zu wiederholtenmahlen mit destillirtem Wasser übergießt, und zwar nur mit wenig Wasser auf einmal, so bleibt ein weisses Salz übrig, das gar nicht mehr sauer ist, auch bei weitem nicht einen so ätzenden und scharfen Geschmack besitzt, als die Masse zuvor besaß. Dieses Salz ist ein gesättigtes schwefelsaures Quecksilber (*Sulfate de mercure*. Hydrargyrum sulphuricum). Jene Masse also besteht aus saurem schwefelsauren Quecksilber, und aus neutralen schwefelsauren Quecksilber. Letzteres macht fast die Hälfte des Ganzen aus, wenn man so verfährt, wie vorhin (§. 2676.) angegeben worden. Dieses neutrale schwefelsaure Quecksilber löset sich schwerer im Wasser, als jenes Salz; es erfordert bei einer Temperatur von 10° Reaum. 500 Theile desselben, vom siedenden Wasser aber nur etwas über die Hälfte. Es besitzt eine weiße Farbe, krystallisirt in feinen Nadeln, oder auch in zarten Blättchen. Es leidet durch Lösen im Wasser keine Veränderung, und 100 Theile desselben enthalten in ihrer trocknen krystallinischen Gestalt 75 Theile Quecksilber, 8 Theile Sauerstoff, 12 Theile Schwefelsäure, und 5 Theile Wasser. Das Quecksilber befindet sich darinne im Zu-

stande eines unvollkommenen Oxydes, und ätzende Alkalien scheiden auch das Quecksilber als ein graues Oxyd daraus ab. Setzt man diesem Salze freie Schwefelsäure hinzu, so wird es in saures schwefelsaures Quecksilber verwandelt, und seine Lösbarkeit nimmt dann im Verhältnisse der zugesetzten Säure zu. Nach Fourcroy macht ein Zwölftheil dieser Säure, dasselbe in hundert und sieben und funfzig Theilen Wasser von 10° Reaumur, oder drei und dreissig Theilen siedenden Wasser löslich.

Fourcroy Mém. ſur les differens états du Sulfate de mercure, ſur la precipitation de ce ſel par l'ammoniaque, et ſur les proprietés d'un nouveau ſe triple, ou du Sulfate ammoniaco-mercurial; in den Annal. de Chim. T. X. S. 293 ff.

§. 2679.

Wenn man gleiche Theile Quecksilber und konzentrirte Schwefelsäure zum Kochen erhitzt, so entbindet sich ebenfalls viel schwefligte Säure, und wenn man das Erhitzen fortsetzt, so wird endlich alles in eine feste weiße Salzmasse verwandelt, die herbe und metallisch schmeckt, an der Luft feucht wird, und wenn man sie zerreibt und mit vielem kochenden Wasser übergießt, in ein schönes gelbes Pulver fallen läßt, das man ehemals mineralischen Turpith nannte. Braucht man kaltes Wasser zum Auswaschen, so fällt

dieser Turpith weiß nieder, wird aber durch kochendes Wasser bald gelb. Dieser mineralische Turpith hat nach dem völligen Auswaschen mit Wasser keinen Geschmack mehr, wirkt aber innerlich als ein heftiges Brech- und Purgiermittel. Die meisten Chemiker halten ihn für ein vollkommenes Quecksilberoxyd; denn er löset sich in der Wärme leicht in der Schwefelsäure auf, ohne dabei schwefligte Säure zu entwickeln, und wenn er erhitzt wird, so verwandelt er sich in ein rothes Quecksilberoxyd; er scheint demnach als Oxyd, gleich auf das rothe Quecksilberoxyd, als das vollkommenste, zu folgen.

§. 2680.

Der mineralische Turpith ist indessen doch keinesweges als ein reines Quecksilberoxyd zu betrachten; denn schon Roulle bewies, daß er Schwefelsäure enthielt, und in der That erhält man sogleich schwefelsauren Baryt, wenn man den Turpith mit Salzsäure und salzsaurem Baryt behandelt. Nach Fourcroy's Versuchen bestehen hundert Theile des mineralischen Turpiths aus zehn Theilen Schwefelsäure, sechs und siebenzig Theilen Quecksilber, eilf Theilen Sauerstoff und drei Theilen Wasser. Er sieht daher diese Verbindung als ein Salz an, und nennt sie schwefelsaures Quecksilber mit einem Ueberschuß von Quecksilberoxyd (*Sulfate avec excés d'o-*

xide de mercure) oder gelbes schwefelsaures Quecksilber, welches auch eine schicklichere Benennung, als mineralischer Turpith, ist.

§. 2681.

Obgleich die Eigenschaften des gelben schwefelsauren Quecksilbers zum Theil schon längst bekannt waren, so verdanken wir doch die genauere Untersuchung derselben dem Bürger Fourcroy. Er erhitzte dieses Präparat in einer Porcellainretorte, es entwickelte sich zuerst Wasser, dann schwefligte Säure, dann Sauerstoffgas, und zuletzt gieng das Quecksilber in metallischer Gestalt herüber. In dem Augenblicke, wo sich die schwefligte Säure entwickelte, schmelzte das rothglühende Salz, und nahm eine schöne rothe Farbe an. Es tritt also der Sauerstoff der Schwefelsäure an das gelbe Oxyd, und verwandelt es in rothes, das nachher wieder zerlegt wird, und die schwefligte Säure entweicht.

§. 2682.

Man hat bisher das gelbe schwefelsaure Quecksilber im Wasser für unlösbar gehalten, allein es löset sich doch in mehr als zweitausend Theilen desselben bei einer Temperatur von 10° Reaum. völlig, und giebt eine farbenlose Lösung. Reibt man es mit metallischem Quecksilber zusammen, so benimmt es demselben bald

die

die metallische Gestalt, das Ganze nimmt anfangs eine dunkelgrüne Farbe an, und bald wird alles in schwarzes unvollkommenes Quecksilberoxyd verwandelt. Der Sauerstoff des gelben Quecksilberoxyds vertheilt sich also, und oxydirt das metallische Quecksilber. In etwas verdünnter Schwefelsäure löset sich das gelbe schwefelsaure Quecksilber leicht auf, und wenn man dann kaltes Wasser hinzuschüttet, so erhält man einen weißen, durch heisses Wasser aber einen gelben Niederschlag.

§. 2683.

Aus dem bis jetzt Angeführten ergiebt sich nun deutlich, daß das Quecksilber mit der Schwefelsäure dreierlei Verbindungen giebt; 1) das neutrale schwefelsaure Quecksilber (§. 2678.), welches aus unvollkommenen Quecksilberoxyd mit Schwefelsäure vollkommen gesättiget besteht; 2) das saure schwefelsaure Quecksilber (§. 2676.), welches aus vollkommenen Quecksilberoxyd, mit Schwefelsäure übersättigt, besteht, und woraus auch ätzende Alkalien ein gelbes Quecksilberoxyd fällen; und 3) das schwefelsaure Quecksilber mit einem Ueberschuß von Quecksilberoxyde, oder das gelbe schwefelsaure Quecksilber. (§. 2680.)

§. 2684.

Es ist leicht einzusehen, daß die weiße Salzmasse, die bei der Behandlung des metallischen Quecksilbers

mit Schwefelsäure in der Retorte zurückbleibt, sehr verschieden ausfallen muß, nachdem man sie mehr oder weniger lange erhitzt hat, wodurch das Quecksilber mehr oder weniger oxydirt worden ist, und nachdem man mehr oder weniger Schwefelsäure dazu genommen hat. Sie wird, mit kochendem Wasser ausgewaschen, um so mehr gelbes schwefelsaures Quecksilber liefern, je länger sie der Hitze ausgesetzt gewesen ist, und je weniger man Schwefelsäure angewendet hat. Hat man sehr viele Schwefelsäure genommen, und die Masse stark erhitzt, so wird man desto mehr saures schwefelsaures Quecksilber erhalten; bei einer geringern Erhitzung aber mehr neutrales schwefelsaures Quecksilber.

§. 2685.

Wenn man graues Quecksilberoxyd mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, so erhält man daraus das schwerlösliche neutrale schwefelsaure Quecksilber. Das vollkommene oder gelbe schwefelsaure Quecksilber giebt, in einer gehörigen Menge Schwefelsäure aufgelöst, wieder das saure schwefelsaure Quecksilber.

§. 2686.

Alle Auflösungen des Quecksilbers in Schwefelsäure werden durch Alkalien und Erden zersetzt, und die Quecksilberoxyde daraus mit verschiedener Farbe niedergeschlagen, nach der verschiedenen Stufe der Oxyda-

tion, auf der sie sich befinden. Das ätzende Kali und Natrum, das Kalk- und Barytwasser schlagen das neutrale schwefelsaure Quecksilber mit einer grauen Farbe nieder. Das saure schwefelsaure Quecksilber wird dadurch gelb niedergeschlagen, und die Farbe des Niederschlags wechselt vom Hellgelben bis zum Orangegelben ab, wegen des verschiedenen Grades der Oxydation des Quecksilberoxydes. Auch kann das dabei befindliche mehr oder weniger unvollkommene Quecksilberoxyd eine Nüançe in der Farbe hervorbringen.

§. 2687.

Das ätzende Ammoniak zersetzt die schwefelsauren Quecksilberverbindungen ebenfalls, giebt aber mit allen ohne Unterschied einen grauen Niederschlag, der bald heller, bald dunkler ist, und der immer weniger am Gewicht beträgt, als der Niederschlag, den man durch die ätzenden Alkalien erhält. Diese Erscheinungen hat vorzüglich Fourcroy sehr genau untersucht und aufgeklärt.

Fourcroy a. a. O. S. 309 ff. und in seinem Syst. des conn. T. V. S. 317 ff.

§. 2688.

Wenn man in eine Lösung des neutralen schwefelsauren Quecksilbers ätzendes Ammoniak tröpfelt, so erscheint ein grauer Niederschlag, der der Sonne ausge-

setzt, sich zum Theil wieder in metallisches Quecksilber verwandelt, zum Theil als ein graues Pulver zurückbleibt. Nach Fourcroy ist dieses letztere Pulver ein dreifaches Salz, das aus Schwefelsäure, Ammoniak und Quecksilberoxyd besteht, und ammoniakalisches schwefelsaures Quecksilber (*Sulfate ammoniaco-mercuriel.* Hydrargyrum ammoniaco-sulphuricum) genannt werden kann. Dieses Salz läßt sich wieder in Ammoniak auflösen, und scheidet sich nur mit dem erstern grauen Oxyde dann ab, wenn man nicht zu viel Ammoniak anwendet. Wenn man hingegen viel Ammoniak in die Lösung des schwefelsauren Quecksilbers giebt, so erscheint ein schwarzer Niederschlag, aber nur in geringer Menge, der nichts von dem dreifachen Salze enthält, das in diesem Falle in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Der schwarze Niederschlag reducirt sich im Sonnenlichte gänzlich zu metallischen Quecksilber, und ist nichts anders, als ein höchst unvollkommenes Quecksilberoxyd.

§. 2689.

Das Ammoniak zersetzt also nur einen Theil des schwefelsauren Quecksilbers. Wenn es einen Theil Schwefelsäure desselben gesättiget, und einen Theil des Quecksilberoxydes abgeschieden hat, so verbindet sich das entstandene schwefelsaure Ammoniak mit dem noch übrigen unzersetzten schwefelsauren Quecksilber zu einem

dreifachen Salze, das schwerlöslich ist, durch einen Zusatz von Ammoniak aber lösbarer wird. Da das anfangs ganz schwarz niederfallende Quecksilberoxyd nicht in diesem höchst unvollkommenen Zustande der Oxydation mit der Schwefelsäure verbunden war, und da auch das Ammoniak das vollkommene Quecksilberoxyd aus den schwefelsauren Auflösungen als ein solches unvollkommenes Oxyd abscheidet, das sich so sehr dem metallischen Zustande nähert, so kann man schon vermuthen, daß das Ammoniak eine Desoxydation bewirkt. In der That wird auch ein Theil des Ammoniaks dabei selbst zerlegt, denn wenn man Ammoniak auf recht trocknes schwefelsaures Quecksilber gießt, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen, das mit einem besondern Geräusch verbunden ist; es entwickelt sich Stickstoffgas; es schlägt sich schwarzes Quecksilberoxyd nieder, und die darüber stehende Flüssigkeit enthält das dreifache Salz. Der Wasserstoff des Ammoniaks entzieht also dem Quecksilberoxyde einen Theil des Sauerstoffs.

§. 2690.

Wenn man die Flüssigkeit, die das ammoniakalische schwefelsaure Quecksilber gelöst enthält, in gelinder Wärme, oder auch an freier Luft verdunsten läßt, so setzen sich nach einiger Zeit glänzende, kleine, polyedrische Krystallen an, die ziemlich hart sind. Die Krystallisation des ammoniakalischen schwefelsauren Am-

moniaks rührt von der Verdampfung des überschüßigen Ammoniaks her, welches das Salz in der Flüssigkeit gelöst hielt. Wenn man, anstatt dieses Verdunsten vorzunehmen, eine beträchtliche Menge Wasser in die Flüssigkeit gießt, so wird sie trübe und milchigt, es setzt sich ein weißes Pulver ab, welches dasselbe Salz ist, das sich aber wegen der schnellen Abscheidung nicht hat krystallisiren können. In der Flüssigkeit bleibt noch schwefelsaures Ammoniak zurück, das man durch Abdampfen und Krystallisiren scheiden kann. Es bildet sich also von dem letztern mehr, als eigentlich nöthig ist, das schwefelsaure Quecksilber in den Zustand des dreifachen Salzes zu versetzen.

§. 2691.

Der Geschmack des ammoniakalischen schwefelsauren Quecksilbers ist herbe und stechend; in der Hitze verknistert es, liefert Stickstoffgas, Ammoniak, etwas metallisches Quecksilber, und etwas schwefligtsaures Ammoniak; in der Retorte bleibt gelbes schwefelsaures Quecksilber zurück. Im Wasser löset es sich sehr schwer; die fixen Alkalien schlagen daraus ein weißes Pulver nieder, das ebenfalls noch ein dreifaches Salz ist, nur mit etwas weniger Schwefelsäure. Wenn dieser weiße Niederschlag dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so wird er schwarz, es entwickelt sich Stickstoffgas, und das Quecksilber erscheint wieder im metallischen Zustande.

Es erfolgt also hierbei eine wechselseitige Zerlegung des Ammoniaks und des Quecksilberoxydes. Hundert Theile dieses Salzes enthalten 18 Theile Schwefelsäure, 33 Theile Ammoniak, 39 Theile Quecksilber und 10 Theile Wasser.

§. 2692.

Setzt man reines Ammoniak zu einer Lösung des sauren schwefelsauren Quecksilbers, so erfolgt kein Niederschlag, wenn Flüssigkeit genug da ist, weil sich das Ammoniak mit der überschüssigen Schwefelsäure verbindet, und das entstandene schwefelsaure Ammoniak mit dem schwefelsauren Quecksilber zum ammoniakalischen schwefelsauren Quecksilber zusammentritt, welches beim Abrauchen, oder dem Mangel an hinlänglicher Flüssigkeit sich abscheidet, und nicht von jenem dreifachen Salze verschieden ist.

§. 2693.

Uebergießt man hingegen das gelbe schwefelsaure Quecksilber mit Ammoniak, so erfolgt die entgegengesetzte Wirkung der Ueberschuß des Metalloxydes verursacht hier, daß sich weit mehr schwarzes Quecksilberoxyd als dreifaches Salz bildet, welches letztere sich von dem erstern leicht durch Digestion mit Ammoniak wegnehmen läßt.

§. 2694.

Fourcroy vermischte eine konzentrirte Lösung des schwefelsauren Ammoniaks mit einer konzentrirten Lösung des völlig neutralen schwefelsauren Quecksilbers, worauf sogleich ein weißes Pulver zu Boden fiel, das sich wie ammoniakalisches schwefelsaures Quecksilber verhielt, in der darüberstehenden Flüssigkeit war ein wenig freie Schwefelsäure enthalten. Aus diesem Versuche ergiebt sich, daß das Quecksilberoxyd und Ammoniak in dieser dreifachen Verbindung weniger Schwefelsäure zu ihrer Sättigung brauchen, als jedes einzeln würde erfordert haben, wenn es mit Schwefelsäure hätte gesättiget werden sollen.

§. 2695.

Die schwefligte Säure wirkt auf das metallische Quecksilber gar nicht, sie mag in Gasgestalt, oder mit Wasser verbunden, mit demselben zusammengebracht werden. Allein auf das Quecksilberoxyd äußert die schwefligte Säure eine große Wirkung. Bringt man nämlich rothes Quecksilberoxyd mit schwefligter Säure in Berührung, so wird das Oxyd so weiß, wie Milch, es entbindet sich dabei Wärme, und der Geruch nach schwefligter Säure ist ganz verschwunden. Wird nur wenig schwefligte Säure angewandt, so bildet sich schwefelsaures Quecksilber, nimmt man hingegen viel schwefligte Säure, so wird das Quecksilberoxyd wieder

vollkommen desoxydirt, in metallisches Quecksilber verwandelt, und in der darüber stehenden Flüssigkeit findet man freie Schwefelsäure. Diese letzte Erscheinung soll vorzüglich befördert werden, wenn man die Mischung dem Sonnenlichte aussetzt. Es ist also unmöglich, ein schwefligtsaures Quecksilber zu bereiten.

§. 2696.

Die Salpetersäure löst das Quecksilber sehr leicht auf, und ohne daß man nöthig hat, dabei Wärme anzuwenden, auch braucht man dazu eben keine konzentrirte Säure zu nehmen. In der Kälte und mit einer sehr verdünnten Salpetersäure erfolgt die Auflösung langsam, und es entwickelt sich dabei kein Salpetergas; in der Wärme aber, oder auch wenn man eine etwas konzentrirte Salpetersäure anwendet, erfolgt die Auflösung schnell, mit vieler Wärmeentwicklung, und Entbindung von vielem Salpetergas, das aber durch die atmosphärische Luft sogleich wieder zersetzt wird, wenn man die Auflösung in einem offenen Gefäße anstellt. Da sich bei der Auflösung des Quecksilbers in der Wärme, oder wenn man starke Salpetersäure anwendet, selbst in der Kälte, sehr vieles Salpetergas entbindet, so läßt sich leicht vermuthen, daß in dieser Auflösung das Quecksilber weit mehr oxydirt enthalten sey, als in jener Auflösung. In der That zeigen auch beide Auflösungen eine sehr wesentliche Ver-

schiedenheit von einander. In jeder kaltbereiteten Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure entsteht, sobald die Auflösung bis auf einen gewissen Punkt gekommen ist, eine Gerinnung des sich bildenden Salzes; die Auflösung ist, wenn reine Salpetersäure angewendet worden ist, völlig klar und farbenlos, schmeckt herbe und metallisch, und färbt die Haut und andere thierische Theile, Haare, Nägel und Wolle, schwarz. Die in der Wärme bereitete Auflösung ist zwar bei der Verdünnung mit destillirtem Wasser völlig farbenlos, schmeckt aber weit schärfer und ätzender, und färbt die Haut purpurfarbig.

§. 2697.

Man nennt die Verbindung des Quecksilbers mit Salpetersäure **salpetersaures Quecksilber** (*Nitrate de mercure.* Hydrargyrum nitricum). Das unvollkommene graue Quecksilberoxyd löst sich in verdünnter Salpetersäure völlig auf, und giebt damit eine Flüssigkeit, die sich eben so verhält, wie die Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure, die in der Kälte bereitet worden ist. Wenn man diese Auflösung erhitzt, so stößt sie Salpetergas aus, und verhält sich nun wie die warmbereitete salpetersaure Quecksilberauflösung. Das rothe Quecksilberoxyd löset sich auch vollkommen in Salpetersäure auf, und entwickelt bei seiner Auflösung kein Salpetergas, weil es schon mit

Sauerstoff gesättiget ist; die Auflösung verhält sich ganz so, wie die in der Hitze bereitete Quecksilberauflösung.

§. 2698.

Die in der Kälte bereitete Auflösung des Quecksilbers in reiner Salpetersäure läßt sich mit destillirtem Wasser verdünnen, ohne eine Veränderung zu erleiden. Die in der Wärme bereitete Auflösung hingegen oder die zur Trockniß eingedickte kalte Auflösung, läßt sich nie vollkommen mit Wasser verdünnen, und löst sich auch nicht vollkommen im Wasser, sondern hinterläßt ein weißes Pulver. Dieses Pulver wird durch siedendes Wasser gelb, und ist nichts anders, als salpetersaures Quecksilber mit einem Ueberschuße von vollkommenen Quecksilberoxyde. Dieser Niederschlag läßt sich verhüten, wenn man Salpetersäure zu dem Wasser setzt, womit man die heißbereitete Quecksilberauflösung verdünnt.

§. 2699.

Die Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure läßt sich krystallisiren, allein die Krystallen wechseln mannichfaltig ab, nach der verschiedenen Beschaffenheit der Quecksilberauflösung und dem schnellern oder langsamern Verdunsten. Fourcroy bemerkte vorzüglich vier Arten von Krystallen. Durch die freiwillige Verdunstung und Krystallisation entstanden regelmäßige,

durchscheinende Krystalle mit vierzehn Flächen, die aus der Vereinigung zweier vierseitiger, sehr nahe an den Grundflächen und an den aus der Vereinigung dersel- ben gebildeten Ecken abgestumpften Pyramiden hervor- gebracht waren. Wenn eben diese Auflösung in der Wärme abgedampft, und zum Krystallisiren in die Kälte gestellt wurde, so setzten sich nach 24 Stunden zuge- spitzt säulenförmige Krystalle ab, die an den Seiten schräg gestreift und aus kleinen Blättchen gebildet wa- ren, die dachziegelförmig über einander lagen. Bei der genauen Untersuchung dieser Blättchen fand sich, daß sie den vorhin angegebenen vierzehnflächigen Krystallen sehr ähnlich waren. Die in gelinder Wärme verfer- tigte Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure gab bei dem Erkalten platte, sehr lange und spitzige, der Länge nach gestreifte Nadeln. Diese Krystallisation kömmt am häufigsten vor, und ist von den mehresten Chemikern angegeben worden. Endlich erhält man auch oft eine unförmliche weiße Salzmasse, wenn die Auflösung in der Wärme und mit einer starken Salpe- tersäure bereitet worden, und gesättiget ist. Diese läßt das oben erwähnte weiße Pulver fallen (§. 2698.).

Fourcroy a. a. O. S. 324 ff. Verschiedene Be- merkungen über die Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure, vom Hrn. Prof. Hildebrandt; in von Crells chem. Annal. 1792. B. II. S. 291 ff.

§. 2700.

Es giebt also das Quecksilber mit der Salpetersäure ebenfalls vier Verbindungen; 1) das neutrale salpetersaure Quecksilber (*Nitrate de mercure neutre.* Hydrargyrum nitricum). Dieses schießt von selbst aus der in der Kälte bereiteten Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure an, und besteht aus unvollkommenen Quecksilberoxyd, mit Salpetersäure gesättiget. Um die überflüßige Säure zu entfernen, trocknet man die Krystalle auf weißem Druckpapier ab, und spült sie mit etwas kaltem destillirten Wasser ab. Hat man die Krystalle recht abgetrocknet, und wirft sie auf glühende Kohlen, so entsteht eine schwache Verpuffung, die aber doch mit einer ziemlich starken und hellen Flamme begleitet ist. Wenn es feucht ist, so wallet es auf den Kohlen auf, wird schwarz, löscht die Stellen der glühenden Kohlen aus, die es berührt, zeigt kleine röthliche Funken, und an den ausgetrockneten Stellen eine schwache Verpuffung. Wird dieses neutrale Salz der Luft ausgesetzt, so verändert es sich allmählig, saugt nach und nach Sauerstoff ein, verliehrt seine weiße Farbe und wird gelb, und hinterläßt bei seiner Lösung im kochenden Wasser vieles salpetersaures Quecksilber mit einem Ueberschuße von vollkommenen Quecksilberoxyde, das eine gelbe Farbe besitzt. 2) Das saure salpetersaure Quecksilber (*Nitrate acide de mercure.* Hydrargyrum nitricum acidum); man

erhält es, wenn man das erstere Salz im Wasser löst, das mit Salpetersäure gemischt ist, oder wenn man den andern salpetersauren Salzen auf irgend eine Art Salpetersäure zusetzt. Es wird am gewöhnlichsten erhalten.

3) Salpetersaures Quecksilber mit Ueberschuß von Quecksilberoxyd (*Nitrate de mercure avec excès d'oxide de mercure.* Hydrargyrum nitricum hydrargyrosum). Dieses ist in der Auflösung enthalten, die durch Wasser zersetzt wird; es fällt bei dem Zusatz mit Wasser als ein weißes Pulver nieder, das durch kochendes Wasser gelb wird, weil es dann noch mehr Sauerstoff aus der Atmosphäre in sich nimmt. Die in der Wärme bereitete Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure besteht also aus diesem letzten und dem vorigen Salze.

§. 2701.

Das salpetersaure Quecksilber löset sich nur dann vollkommen im Wasser, wenn es völlig weiß und rein ist. Man bemerkt sonst, daß das Salz mit überflüßiger Säure sich weniger an der Luft verändert, und nicht so leicht gelb wird, als die neutrale Verbindung, und daß überhaupt ein Ueberschuß von Salpetersäure sich der fernern Oxydation des Quecksilbers widersetze, und die Verbindung dieses Metalles weniger zersetzbar mache, als dieselbe im reinen Zustande ist.

§. 2702.

Sowohl das neutrale, als das saure salpetersaure Quecksilber sind im Wasser ziemlich leicht löslich, doch nimmt heißes Wasser mehr davon in sich, als kaltes, und daher lassen sich durch Abkühlen Krystalle erhalten. Die Krystalle der in der Kälte bereiteten, und durch Verdunsten krystallisirten Quecksilberauflösung lassen beim Lösen im Wasser etwas weißes, mit Quecksilberoxyd übersetztes salpetersaures Quecksilber zurück, das durch kochendes Wasser gelb wird, die krystallisirte, in der Wärme bereitete Auflösung läßt dieses aber gleich als gelbes Pulver zurück.

§. 2703.

Wenn man etwas krystallisirtes salpetersaures Quecksilber mit wenigen Granen Phosphor auf einen Ambos legt, und mit einem Hammer darauf schlägt, so entzündet sich der Phosphor ohne sonderliches Geräusch; hat man aber den Hammer ein wenig erhitzt, so entsteht beim ersten Schlage eine Verpuffung mit einem fürchterlichen Knalle, und man findet das Quecksilber in schönen glänzenden Strahlen reducirt.

Brugnatelli a. a. O.

§. 2704.

Das krystallisirte salpetersaure Quecksilber, sowohl das in der Wärme als in der Kälte bereitete, fließt in

der Hitze, stößt Salpetergas aus, wird dann wieder fest, nimmt eine gelbe Farbe an, wird dann pommeranzenfarbig, und wenn es nun bei etwas stärkern Feuer geglühet wird, so wird es nach dem Erkalten roth, glänzend und schuppig, und stellt ein rothes vollkommenes Quecksilberoxyd dar, welches von jenem, durch Oxydation des Quecksilbers im Feuer bei dem Zugange der Luft bereiteten nicht verschieden ist. Wenn es gehörig erhitzt ist, so enthält es keine Salpetersäure mehr, ist schwerer am Gewicht, als das dazu angewandte metallische Quecksilber, löst sich, ohne Salpetergas zu entwickeln, in der Salpetersäure auf, und liefert dann wieder salpetersaures Quecksilber, wird bei dem anfangenden Glühen schwärzlich, saugt bei dem Erkalten aber wieder Sauerstoff ein, und wird wieder roth. Es läßt sich in offenen und verschlossenen Gefäßen wieder in metallisches Quecksilber verwandeln, und entwickelt dabei sehr reines Sauerstoffgas. Es verhält sich also durchaus wie jenes vollkommene Quecksilberoxyd, und man hat daher die langweilige Oxydation im Feuer nicht mehr nöthig, um sich dieses Präparat zu verschaffen.

§. 2705.

Man bereitet dieses Präparat vorzüglich in Holland im Großen, und das Verfahren, was dabei beobachtet wird, geben die Schriftsteller sehr verschiedentlich

deutlich an. Wenn man es im Kleinen bereitet, so erhält man gewöhnlich nur ein gelbrothes Pulver, das nicht den Glanz und das Gefüge des holländischen Präparats besitzt. Van Mons hat den Vortheil angegeben, nach welchem man es leicht in jener Gestalt erhalten kann, und ich habe ihn sehr bewährt gefunden. Ich verfahre dabei so: ich löse in der Hitze so viel Quecksilber mit mäßigstarker Salpetersäure auf, als sich darinne auflösen läßt, rauche die Flüssigkeit zur Trockne ab, und schütte das trockne Salz in eine Retorte, die im Sandbade liegt, und mit einer Vorlage versehen ist. Es geht anfangs viel Salpetergas und ein Theil Salpetersäure über, den man aufheben und zu einer neuen Arbeit aufbewahren kann. Wenn die Masse in der Retorte eine gelbrothe Farbe angenommen hat, nehme ich sie heraus bringe sie in einen Schmelztiegel, über welchen ein andrer gestürzt wird, der im obern Theile eine gebogene irdene Röhre enthält, die in den pneumatischen Apparat geleitet wird. Nachdem die Fugen mit Thon verwahrt sind, gebe ich ein gelindes Feuer, so, daß der Tiegel zum mäßigen Glühen kömmt, und wenn einige Cubikzoll Sauerstoffgas sich entwickelt haben, ziehe ich die Röhre aus dem Wasser, nehme dann allmählig die glühenden Kohlen weg, und lasse alles langsam erkalten. Nach beendigter Arbeit findet sich das Quecksilberoxyd im untern Tiegel als eine schuppige, schön glänzende Masse. Im obern Tiegel hängt etwas metallisches Quecksilber, und oft be-

findet sich von demselben auch etwas auf dem Quecksilberoxyde.

Demachy Laborant im Großen. Th. II. S. 160 ff. Ueber die Bereitung des rothen Quecksilberkalks und eine besondere, bei dieser Gelegenheit erhaltene Flüssigkeit, von Hrn Hoffmann; in von Crells chem. Annal. 1787 B. II. S. 507 ff. Verfahren der Holländer, den rothen Quecksilberpräcipitat zu machen, vom Hrn. Rückert; ebendas. 1788. B. II. S. 497. Ueber den rothen Quecksilberpräcipitat, dessen schöne rothe glänzende Farbe, und Sättigung mit Lebensluft; vom Herrn van Mons; ebendas. 1792. B. I. S. 131 ff. Ueber die Bereitung des rothen Quecksilberoxydes durch Salpetersäure, vom Hn. Prof. Hildebrandt; ebendas. B. II. S. 398 ff. Oxydation des Quecksilbers, van Mons, in Scherers allgem Journ. der Chem B. II. S. 742. Ebenderselbe, ebendas. B. IV. S. 113 f.

§. 2706.

Das rothe Quecksilberoxyd, was im Handel vorkömmt, ist bisweilen mit rothem Bleioxyde (Mennige) verfälscht, was sich aber sehr leicht entdecken läßt. Man darf nämlich nur etwas von dem zu untersuchenden Präparat auf eine Kohle vor das Löthrohr bringen, so wird ein Bleikorn zurückbleiben; im Fall aber das Quecksilberoxyd rein ist, das reducirte Quecksilber sich völlig verflüchtigen.

§. 2707.

Das rothe Quecksilberoxyd scheint das vollkommenste Oxyd, und das Quecksilber keiner höhern Stufe der Oxydation fähig zu seyn. Ich habe über dieses Oxyd vier und zwanzig Mahle reine Salpetersäure abgezogen, ohne daß es weiter eine Veränderung erlitte.

Einige Versuche mit dem Quecksilber, um es als eine eigne metallische Säure darzustellen, von F. B. Trommsdorff; in seinem Journ. der Pharmacie. B. I. St. 2. S. 88 ff.

§. 2708.

Das salpetersaure Quecksilber wird, wie jedes metallische Salz, von den Alkalien und Erden zersetzt, und das Quecksilberoxyd daraus in verschiedener Beschaffenheit und Farbe niedergeschlagen, nach der verschiedenen Beschaffenheit der Auflösung und des Niederschlagungsmittels. Die in der Kälte bereitete Auflösung des Quecksilbers enthält dasselbe als unvollkommenes Oxyd, daher schlagen auch die ätzenden feuerbeständigen Alkalien ein schwarzgraues Oxyd daraus nieder, das um so dunkler ist, je weniger das Quecksilber bei seiner Auflösung oxydirt wurde. Aus der in der Hitze bereiteten salpetersauren Quecksilberauflösung hingegen schlägt ätzendes Kali, Kalk- Baryt- und Strontianwasser ein mehr oder weniger gel-

bes Oxyd nieder, dessen Farbe sich dem Orange nähert, je mehr das Quecksilber oxydirt ist.

§. 2709.

Das reine Ammoniak zeigt, nach Fourcroy, auf die salpetersauren Quecksilbersalze eine ähnliche Wirkung, wie auf die schwefelsauren Salze (§. 2688.). Wenn man zu einer salpetersauren Quecksilberauflösung ätzendes Ammoniak tröpfelt, so entsteht anfangs ein Niederschlag, der schwarzgrau, und um so heller ist, je mehr die Auflösung freie Säure enthält und in der Wärme bereitet ist, je langsamer das Quecksilber aufgelöst, und je weniger es oxydirt ist, desto schwärzer fällt die Farbe des Niederschlags aus. Tröpfelt man mehr Ammoniak, als zur Sättigung der Salpetersäure nöthig ist, hinzu, so verschwindet ein Theil des Niederschlags wieder, der übrigbleibende aber wird dunkler von Farbe, und bildet ein schwarzgraues Pulver. Er bleibt in desto geringerer Menge zurück, je stärker das Quecksilberoxyd war. Tröpfelt man gleich anfangs in die Quecksilberauflösung viel Ammoniak's, so entsteht gar kein weißer Niederschlag, sondern blos ein dunkelgrauer. Die durchgeseihte Flüssigkeit giebt bei dem Abrauchen kleine, pyramidalische, oft auch sechseitige prismatische Krystalle, die sich pyramidenförmig endigen. Verdünnt man die Flüssigkeit vor dem Abrauchen mit destillirtem Wasser, so läßt sie einen weißen Niederschlag fallen.

Mémoire sur les phénomènes que presente l'ammoniaque avec le nitrate et le nitrate et muriate de mercure, et sur les sels triples qui resultent de ces combinaisons; par M. *Fourcroy*; in den *Annal. de Chim.* Tom. XIV. S. 34 ff. und in Grens Journal der Physik. 4 B. 1 H. S. 127 ff.

§. 2710.

Aus einer genauern Untersuchung der eben angeführten Erscheinungen ergiebt sich, nach Fourcroy, daß bei der Vermischung des ätzenden Ammoniaks mit salpetersaurem Quecksilber ebenfalls eine Art von doppelten Niederschlag erfolgt, nämlich ein schwarzgrauer, der nichts anders, als unvollkommenes Quecksilberoxyd ist, und ein weißer, der aus Quecksilberoxyd, etwas Salpetersäure und Ammoniak besteht, und ein ammoniakalisches salpetersaures Quecksilber (*Nitrate de mercure ammoniacal.* Hydrargyrum nitrico-ammoniacale) ist. Wird zur salpetersauren Quecksilberauflösung gerade nur so viel Ammoniak gesetzt, als zur Sättigung der Säure nothwendig ist, so werden beide mit einander vermengt niedergeschlagen; setzt man hingegen mehr Ammoniak hinzu, so wird das dreifache Salz wieder aufgelöst; eben so bleibt auch durch den Ueberschuß des Ammoniaks der weiße Niederschlag gleich gelöst, und es kömmt nur das unvollkommene Quecksilberoxyd zum Vorschein. Die Auflösung des weißen Niederschlags durch überschüssi-

ges Ammoniak wird durch Verdünnung mit Wasser zersetzt, und das dreifache Salz scheidet sich auch bei dem Verdunsten krystallinisch ab.

§. 2711.

Das dreifache ammoniakalische Quecksilbersalz braucht zu seiner Lösung 1200 Theile Wasser bei einer Temperatur von 10° Reaumur, von kochendem Wasser aber weniger, doch entläßt es alsdann etwas Ammoniak, fällt bei'm Erkalten nieder, und wird nun weit schwerer zu lösen. Es besitzt einen herben metallischen Geschmack, und löset sich leicht in Salzsäure auf. Die Schwefelsäure entwickelt daraus salpetrigte Säure. Für sich im Feuer destillirt, erhält man daraus Stickstoffgas, Sauerstoffgas und metallisches Quecksilber; in einer geringern Hitze giebt es anfangs auch wohl salpetrigte Dämpfe. Nach Fourcroy enthält es im Hundert 68 Theile Quecksilberoxyd, 16 Theile Ammoniak, und 16 Theile Salpetersäure und Wasser.

§. 2712.

Mit diesen Versuchen stimmen die Erfahrungen anderer Chemiker, z. B. des Hrn. Göttling, Bucholz u. a. nicht ganz überein, und sehr wahrscheinlich liegt der Grund in der verschiedenen Oxydation des aufgelösten Quecksilbers. Ich habe bemerkt, daß man jederzeit zuerst einen sammtschwarzen Nieder-

schlag erhält, wenn man wenig reines Ammoniak in eine Lösung des krystallisirten salpetersauren Quecksilbers tröpfelt, und daß es gleichviel ist, ob die Krystalle aus der warmbereiteten oder kaltbereiteten Quecksilberauflösung erhalten worden sind. Bei'm fortgesetzten Hinzutröpfeln des Ammoniaks wird der Niederschlag heller oder grau, weil alsdann ein weißer Niederschlag erscheint, der sich mit jenem vermischt. Sondert man die erhaltenen Niederschläge zur gehörigen Zeit ab, und fährt mit dem Zutröpfeln des Ammoniaks fort, so erscheint nun ein ganz weißer Niederschlag, der jenes dreifache Salz ist. Nimmt man die in der Wärme bereitete Quecksilberauflösung, die viel freie Säure enthält, und versetzt sie mit Ammoniak, so entsteht nur wenig oder gar kein schwarzer Niederschlag, sondern blos ein graulicher. Digerirt man den graulichen Niederschlag einige Minuten mit siedender Salpetersäure, so wird der graue Niederschlag weiß, und stellt nun jenes dreifache Salz dar. Diese Erscheinungen verdienen sämmtlich noch einmal sorgfältig untersucht zu werden.

§. 2713.

Der zuerst niederfallende schwarze Niederschlag, der unter dem Namen Hahnemannisches auflösliches Quecksilber (Mercurius solubilis Hahnemanni) eine wichtige Rolle als Arzneimittel spielt, ist nichts anders, als ein höchst unvollkomme-

nes Quecksilberoxyd, welches durch Reiben und Drük-ken sich in gelinder Wärme leicht wieder zu metallischen Quecksilber herstellen läßt. Bucholz hält ihn zwar für bloses fein zertheiltes, metallisches Quecksilber, was er aber nicht seyn kann, da er sich vollkommen in Essigsäure auflösen läßt, was das metallische Quecksilber nicht thut. Wenn dieser Niederschlag weißgrau ist, so enthält er noch jenes dreifache Salz.

Vollständige Bereitungsart des auflöslichen Quecksilbers, von D. Samuel Hahnemann; in von Crells chem Annal 1790 B. II. S. 22 ff. *Göttlings* chemische Bemerkungen über das phosphorsaure Quecksilber und Hn. D. Hahnemanns schwarzen Quecksilberkalk. Jena, 1795. 8. Etwas über Hahnemanns Quecksilberkalk und ein bei der Untersuchung desselben neuentdecktes Produkt, vom Hn. Apoth. Bucholz in Erfurt; in Trommsdorffs Journ. d. Pharmac. B. IV. St. 1. S. 49 ff. *Fourcroy* Syst. des connoiss. T. V. S. 329 ff.

§. 2714.

Die Schwefelsäure zersetzt die salpetersaure Quecksilberauflösung, und schlägt daraus ein schwefelsaures Quecksilber nieder, das aber sehr verschiedener Natur ist, nachdem das Quecksilber mehr oder weniger oxydirt ist. Soll ein Niederschlag entstehen, so muß auch die Quecksilberauflösung gesättiget seyn, und nicht zu

viel freie Säure enthalten. Die Schwefelsäure steht also mit dem Quecksilberoxyde in näherer Verwandtschaft, als die Salpetersäure.

§. 2715.

Auch alle schwefelsaure Salze, wie das schwefelsaure Kali, schwefelsaure Natrum, der schwefelsaure Kalk u. s. w., den schwefelsauren Baryt ausgenommen, zersetzen das salpetersaure Quecksilber durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem die Schwefelsäure mit dem Quecksilberoxyde, die Salpetersäure aber mit der alkalischen oder erdigen Basis des Salzes in Verbindung tritt. Bei der Untersuchung der Mineralwässer muß indessen das salpetersaure Quecksilber mit Vorsicht angewendet werden, weil es auch durch Alkalien und die in kohlenstoffsauren Wässern aufgelösten Erden niedergeschlagen wird. Vorzüglicher zur Entdeckung der Schwefelsäure bleibt daher der salpetersaure, salzsaure, oder essigsaure Baryt.

§. 2716.

Die Verbindungen der salpetrigten Säure mit dem Quecksilberoxyde sind noch nicht versucht worden, und finden vielleicht auch nicht statt.

§. 2717.

Das metallische Quecksilber wird von der reinen Phosphorsäure eben so wenig angegriffen, als das

Quecksilberoxyd davon aufgelöst, und die Verbindung, welche Fuchs u. a. erhielten, als sie Phosphorsäure mit vollkommenen Quecksilberoxyde kochten, war nichts weniger, als ein phosphorsaures Quecksilber. Es läßt sich indessen leicht eine Verbindung darstellen, welche ein wahres phosphorsaures Quecksilber (*Phosphate de mercure.* Hydrargyrum phosphoricum) ist, wenn man in eine Lösung des salpetersauren Quecksilbers eine Lösung des phosphorsauren Natrum, die kein überschüssiges Natrum enthält, oder phosphorsaures Kali tröpfelt. Auch schon die reine Phosphorsäure schlägt aus dem salpetersauren Quecksilber etwas phosphorsaures Quecksilber nieder. Das phosphorsaure Quecksilber stellt ein weißes Pulver dar, das unter dem Vergrößerungsglase aus zarten nadelförmigen Krystallen zusammengesetzt ist, wenig Geschmack besitzt, im Wasser sich beinahe nicht löset, selbst nicht löslicher wird, wenn man es mit Phosphorsäure digerirt. Durch kochendes Wasser darf es nicht gelb werden, sonst enthält es schwefelsaures Quecksilber. Wenn man es erwärmt und im Dunkeln reibt, so zeigt es bisweilen einen leuchtenden Schein, mit etwas Kohle der Destillation unterworfen, giebt es Phosphor und metallisches Quecksilber. Mit ätzenden Alkalien zusammengerieben wird es schwarzgrau, es wird also zerlegt, und das unvollkommene Quecksilberoxyd daraus abgeschieden. Das Ammoniak zersetzt es nur zum Theil, und bildet mit dem andern noch unzerlegten Salze ein

dreifaches Salz, dessen Eigenschaften noch nicht näher bekannt sind. Wahrscheinlich enthält der Niederschlag, der entsteht, wenn man phosphorsaures Ammoniak in salpetersaures Quecksilber tröpfelt, dieses dreifache Salz auch, und ist nicht als reines phosphorsaures Quecksilber anzusehen.

De mercurialibus quibusdam pharmaceuticis eorumque praecipuis virtutibus, auctor. *Io. Adam Schaeffer.* Lipſ. 1790. 4. Diſſ. inaug. med. ſiſtens quaedam momenta de uſu mercurii phosphorati Schaefferi, auct. *Nic. Bernh. Herold.* Jen. 1793. Trommsdorff über das phosphorsaure Quecksilber; in seinem Journ. d. Pharmac. B. I. St. 1. S. 97 ff. Die beste Bereitungsart des phosphorsauren Quecksilbers, von Ebendems. ebendas. St. 2. S. 94 ff. Ebenders. über das phosphorsaure Quecksilber; ein Aktenstück; ebendas. B. II. St. 2. S. 203. Göttling in seinem Taschenb. für Scheidek. und Apoth. J. 1794. S. 149 ff. Ebenders. a. a. O. D. Georg Friedr. Fuchs chemische Bemerkungen über das phosphorsaure Quecksilber, die Boraxsäure rc. Jena u. Lpz. 1795.

§. 2718.

Ob die phosphorigte Säure mit dem Quecksilberoxyde eine Verbindung eingeht, und ob es möglich ist, ein phosphorigtsaures Quecksilber (*Phosphite de mercure.* Hydrargyrum phosphoroſum) darzustellen, verdient erst noch untersucht zu werden.

§. 2719.

Die Arseniksäure greift das metallische Quecksilber auf nassem Wege nicht an; wenn hingegen die Säure darüber bis zur Trockne eingekocht, und dann erhitzt wird, so steigt etwas Quecksilber und arsenigte Säure auf, und es bleibt eine gelbe Masse zurück, die, nach Scheele, arseniksaures Quecksilber (*Arseniate de mercure.* Hydrargyrum arsenicicum) ist. Im sehr heftigen Feuer wird dieses Salz zerlegt, man erhält metallisches Quecksilber und arsenigte Säure. Im Wasser ist es nicht sonderlich lösbar, wohl aber löset es sich in Salzsäure. Tröpfelt man in die Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure oder Schwefelsäure Arseniksäure, so entsteht arseniksaures Quecksilber. Die Arseniksäure ist also mit dem Quecksilberoxyde näher verwandt, als jene Säuren es sind.

§. 2720.

Die arsenigte Säure wirkt auf nassem Wege nicht auf das metallische Quecksilber, schüttet man aber in Wasser gelöste arsenigte Säure in eine wäßrigte Lösung des krystallisirten salpetersauren Quecksilbers, so entsteht ein weißgelblichter Niederschlag, der arsenigtsaures Quecksilber (*Arsenite de mercure.* Hydrargyrum arsenicosum) ist. Dieses Salz löset sich nicht im Wasser, und wird in der Hitze zerlegt, es

steigt zuerst die arsenigte Säure, und dann metallisches Quecksilber auf.

§. 2721.

Die Molybdänsäure schlägt, nach meinen Versuchen, das salpetersaure Quecksilber mit einer schwefelgelben Farbe nieder, der Niederschlag ist molybdänsaures Quecksilber (*Molybdate de mercure.* Hydrargyrum molybdaenicum). Dieses Salz ist im Wasser nicht lösbar, selbst das siedende scheint kaum etwas davon aufzunehmen. Wenn man das molybdänsaure Quecksilber mit Wasser kocht, und ein blankes Kupferblech in die Auflösung stellt, so wird dieses keinesweges mit metallischem Quecksilber überzogen. In der Salpetersäure löset sich das molybdänsaure Quecksilber leicht auf, und wird daraus durch Salzsäure, keinesweges aber durch Schwefelsäure niedergeschlagen. Die Gallussäure zersetzt das molybdänsaure Quecksilber bei dem Zusammenreiben. Die fixen Alkalien bewirken ebenfalls eine Zersetzung, und das ätzende Ammoniak scheidet ein schwarzgraues Oxyd ab, das in einem Uebermaaße von Ammoniak sich nicht auflöst. — Das wolframsaure Quecksilber (*Tunstade de mercure.* Hydrargyrum wolframicum) ist noch nicht untersucht worden.

§. 2722.

Ob die Chromiumsäure das metallische Quecksilber angreift, ist noch nicht bekannt, allein aus der Auflö-

sung desselben in Salpetersäure schlägt das chromium=saure Kali ein Pulver nieder, das eine brennende Orangenfarbe besitzt, die nach einigen Tagen an der Luft ziegelroth wird. Die andern Eigenschaften dieses chromiumsauren Quecksilbers (*Chromate de mercure.* Hydrargyrum chromicum) sind noch nicht näher bekannt.

Vauquelin a. a. O. §. 327. Moußin Pouschkin a. a. O. §. 331. Trommsdorff in seinem Journ. d. Pharm. B. VIII. St. 1. S. 135.

§. 2728.

Auf das metallische Quecksilber äußert die Kohlenstoffsäure keine Wirkung, weder in Gasgestalt, noch mit Wasser vereinigt. Allein es läßt sich doch ein kohlenstoffsaures Quecksilber (*Carbonate de mercure.* Hydrargyrum carbonicum) darstellen, wenn man die Lösung irgend eines Quecksilbersalzes im Wasser mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Kali oder Natrum versetzt. Der Niederschlag ist völlig weiß, wenn er mit Kohlenstoffsäure gesättiget ist; enthielt freilich das Kali nicht genug Kohlenstoffsäure, so erscheint er gelblich, röthlich, oder schwärzlich, und enthält noch ungesättigtes Quecksilberoxyd. Das kohlenstoffsaure Quecksilber ist im Wasser nicht löslich, aber ein Wasser, das stark mit kohlenstoffsaurem Gas geschwängert ist, nimmt doch davon etwas auf, und

läßt es bei'm Verdunsten der Kohlenstoffsäure als einen weißen Staub wieder fallen. Im Glühefeuer entweicht die Kohlenstoffsäure, und das Quecksilber wird wieder hergestellt.

§. 2724.

Die Essigsäure wirkt auf das metallische Quecksilber nicht, allein mit dem unvollkommenen Quecksilberoxyde verbindet sie sich, und noch schneller löset sie das kohlenstoffsaure Quecksilber auf, und giebt damit das essigsaure Quecksilber (*Acetate de mercure.* Hydrargyrum aceticum). Dieses Salz krystallisirt in sehr zarten, nadelförmigen, weißen Krystallen, die sich weich anfühlen, einen ziemlichen Glanz besitzen, denselben aber an der Luft verliehren, sich im kalten Wasser schwer, leichter aber im siedenden lösen, und durch zu vieles Wasser, so wie auch durch zu starkes Kochen zersetzt werden. Der Geschmack ist etwas scharf und zusammenziehend. In der Glühhitze wird es zersetzt, die Essigsäure entweicht zuerst, freilich zum Theil zerstöhrt, und zuletzt steigt das metallische Quecksilber über. Man kann dieses Salz auch durch doppelte Wahlverwandschaft bereiten, wenn man eine gesättigte Lösung des essigsauren Kali, in eine saturirte Lösung des salpetersauren Quecksilbers tröpfelt; es schlägt sich das essigsaure Quecksilber als ein weißes krystallinisches, glänzendes Pulver nieder, welches mit kaltem Wasser abgewaschen, und dann nochmahls gelöst und krystallisirt wird.

Nach Hildebrandt soll die Essigsäure dem Quecksilberoxyde näher verwandt seyn, als die Schwefelsäure und Salpetersäure, womit meine Versuche nicht übereinstimmen.

Marggraf chym. Schrift. Th. I. Abh. V. §. 16. Weigel chem. mineral. Beobacht. Th. II. S. 19 f. Wenzel a. a. O. S. 159. *Rob. Davidson* diss. de solutione mercurii in acido veget. Lugd. Bat. 1768. 8. Schrader in Trommsdorffs Journ. der Pharm. B. VI. St. 2. S. 92 ff.

§. 2725.

Mit dem metallischen Quecksilber verbindet sich die Sauerkleesäure nicht, das oxydirte aber löset sie auf nassem Wege durch Kochen auf, und liefert damit das weinsteinsaure Quecksilber (*Oxalate de mercure.* Hydrargyrum oxalicum als ein weißes pulveriges Salz, das sich kaum im Wasser löset, wenn es nicht überschüssige Säure enthält. Im Sonnenlichte wird es schwarz. Die Sauerkleesäure steht übrigens in naher Verwandschaft mit dem Quecksilberoxyde, und aus dem schwefelsauren, salpetersauren, und essigsauren Quecksilber schlägt die Sauerkleesäure das Quecksilberoxyd als sauerkleesaures Quecksilber nieder. Sonst kann das sauerkleesaure Quecksilber auch durch doppelte Wahlverwandschaft bereitet werden, wenn man in eine Lösung des salpetersauren Quecksilbers eine Lösung von sauer-

sauerkleesauren Kali schüttet. Im Feuer verplatzt dieses Salz, daher es auch den Namen Knallquecksilber erhalten hat.

Westrumbs phys. chem. Abhandl. B. I. H. 1. S. 57.

§. 2726.

Ein ganz besonderes Knallquecksilber, das im Grunde auch eine Art von sauerkleesaurem Quecksilber ist, hat neuerdings Howard entdeckt. Es wird auf folgende Art bereitet. Man löset 100 Grane metallisches Quecksilber in $1\frac{1}{2}$ Unze Salpetersäure auf, und gießet diese Auflösung in ein Gefäß auf zwei Unzen Alkohol, und setzt das Glas auf warmen Sand. Ein weißer Rauch entsteht bald über der Flüssigkeit, und die Flüssigkeiten wirken in einander, es entsteht der Geruch nach Salpeteräther, und allmählig scheidet sich ein weißes krystallinisches Pulver ab, welches das Howardsche Knallquecksilber ist. Sobald dieses Pulver nicht weiter niederfällt, muß es sogleich im Filtro gesammelt, mit reinem Wasser sorgfältig ausgewaschen und behutsam getrocknet werden. Hundert Grane Quecksilber geben 120 bis 132 Grane dieses Präparats. Bei dieser Bereitung bemerkte ich, daß sich ein Theil metallisches Quecksilber absonderte, das sich abe sehr leicht von dem Knallquecksilber trennen ließ. Sonst habe ich alles so gefunden, wie es Howard angiebt.

Ueber ein neues Knallquecksilber, von Edward Howard, in Trommsdorffs Journ. der Pharmacie, B. IX. St. 2. S. 338 ff. übersetzt, on a new fulminating mercury. Read March 13, 1800. in den *Philosophic. Transact.* for the year 1800. I. p. 204—238.

§. 2727.

Dieses merkwürdige Präparat fängt bei einer Temperatur von 368° Fahrenh. Feuer, und wird durch Reibung zur Explosion gebracht, daher man es auch nicht in Gläsern mit eingeschliffenen Stöpseln aufbewahren darf. Es entzündet sich durch Stahl und Stein, und durch konzentrirte Schwefelsäure. Es entzündet sich eben so leicht im leeren Raume unter der Luftpumpe, als in der atmosphärischen Luft, und verpufft mit einem äußerst heftigen Knalle, wenn es durch den elektrischen Funken oder durch einen Hammerschlag auf dem Ambos entzündet wird, entzündet man es hingegen auf einer heißen Platte, oder durch eine glühende Kohle, oder durch Stahl und Stein, so brennt es mit einer lebhaften Flamme aber einem sehr schwachen Geräusche ab.

§. 2728.

Die Versuche, welche Howard mit diesem Quecksilberpräparat in Rücksicht seiner Wirkung im Vergleich mit der des Schießpulvers anstellte, sind sehr interes-

sant, und es ergab sich daraus, daß die Wirkung des Knallquecksilbers zwar beschränkt, oder daß dieses Präparat seine explodirende Kräfte nur innerhalb gewissen Grenzen äussere, allein daß es das Schießpulver an Wirkung sehr übertreffe, ob letzteres gleich in einem ausgedehntern Raume wirkt. So wurde z. B. eine Bombe, die zum Zerspringen 5 Unzen Schießpulver erfordert haben würde, von einer halben Unze des Knallquecksilbers zersprengt. Eine Seegranate, die 3 Unzen Schießpulver zur Zersprengung würde erfordert haben, wurde von 2 Quentchen Knallquecksilber gesprengt.

§. 2729.

Nach den von Howard angestellten Versuchen besteht das Gas, welches sich bei der Explosion des Knallpulvers entwickelt, aus Stickstoffgas und kohlenstoffsaurem Gas. Die Salpetersäure verwandelte das Knallquecksilber in Salpetergas, kohlenstoffsaures Gas, Essigsäure und salpetersaures Quecksilber. Die Schwefelsäure brachte im konzentrirten Zustande augenblicklich eine Explosion hervor. Eine nicht sehr konzentrirte Säure entwickelte sehr viel Wärmestoff, und eine ansehnliche Menge Gas, aber keine Explosion. Die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure entwickelte das Gas bei gelinder Wärme so langsam aus dem Knallquecksilber, daß es im pnevmatischen Apparate aufgefangen werden konnte. Immer blieb aber, wenn nur keine Explosion erfolgte, ein weißes, unentzündliches, nicht

krystallinisches Pulver mit einigen Quecksilberkügelchen in der Schwefelsäure zurück. Hundert Grane Knallquecksilber hinterließen 54 Grane dieses Pulvers, das sich bei einer genauen Untersuchung wie sauerkleesaures Quecksilber verhielt. Das Gas, welches sich während der Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure entwikkelte, hält Howard für ätherhaltiges Salpetergas (§. 2354), und glaubt, daß sein Knallquecksilber aus ätherhaltigem Salpetergas, Sauerkleesäure und Quecksilberoxyd zusammengesetzt sey.

§. 2730.

Wenn die vorhin angegebenen Bestandtheile des Knallquecksilbers die wahren sind, was aber doch erst durch genauere Versuche ausgemacht werden muß, so ist die Explosion dieses Präparats auf folgende Art zu erklären. Der Wasserstoff der Sauerkleesäure und des ätherhaltigen Gases verbinden sich zuerst mit dem Sauerstoffe des Quecksilbers, und bilden Wasser, die Kohle sättiget sich mit Sauerstoffe und wird zur Kohlenstoffsäure, und ein Theil, wo nicht der ganze Stickstoff im ätherhaltigen Gas wird als Stickstoffgas abgesondert. Das Quecksilber wird reduzirt, und durch die große Menge Wärme, die sich entbindet, in Dampfgestalt versetzt.

§. 2731.

Die Entstehung des Knallquecksilbers ist ein zusam-

mengesetztes Spiel mehrerer Verwandtschaften, und unter jener Voraussetzung, daß die von Howard angegebenen Bestandtheile dieses Knallpulvers die richtigen sind, findet vielleicht auch folgende Erklärung Statt. Die überschüssige Salpetersäure in der Quecksilberauflösung wirkt zuerst auf den Alkohol, erzeugt Aether, ätherisches Salpetergas und Sauerkleesäure. Das Quecksilber verbindet sich jetzt mit den beiden letzten unter ihrer Entstehung, und läßt seine Salpetersäure frei, die nun auf den noch unveränderten Alkohol wirken kann. Ungeachtet eine disponirende Affinität die Erzeugung einer größern Menge Sauerkleesäure zu begünstigen scheint, so wird sie doch nicht schnell genug gebildet, um alles Quecksilber zurück zu halten, denn sonst würde blos Knallquecksilber, und nicht während eines beträchtlichen Zeitraumes der Operation blos weiße Dämpfe gebildet.

§. 2732.

Die Verbindung des Quecksilbers mit Korksäure, oder das korksaure Quecksilber (*Suberate de mercure* Hydrargyrum subericum) ist nur dem Namen nach bekannt. Nach Lagrange wird dieses durch die Schwefelsäure und Salpetersäure zerlegt.

§. 2733.

Das metallische Quecksilber verbindet sich nicht mit der Citronensäure, wohl aber die Quecksilberoxyde,

und geben damit citronensaures Quecksilber (*Citrate de mercure.* Hydrargyrum citricum). Wenn man, nach Vauquelin, rothes Quecksilberoxyd mit einer etwas konzentrirten Lösung der Citronensäure zusammenbringt, so entsteht ein sehr lebhaftes Aufbrausen, das Oxyd wird weiß, und verwandelt sich in eine äußerst feste Masse. Bringt man Wasser zu dieser Verbindung, so wird sie weiß wie Milch, und erhitzt man die Flüssigkeit etwas stark, um die Verbindung zu vollenden, so bemerkt man am Ende der Verdampfung einen sehr deutlichen Essiggeruch. Das citronensaure Quecksilber ist kaum im Wasser löslich, wenn es völlig gesättiget ist, doch hat es einen deutlichen Quecksilbergeschmack. Die Salpetersäure zersetzt es, daher schlägt auch die reine Citronensäure aus dem salpetersauren Quecksilber nichts nieder. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt, liefert Essigsäure, Kohlenstoffsäure, ohne Wasserstoffgas, und in der Retorte bleibt eine leichte Kohle, und das Quecksilber wird reducirt. Das äpfelsaure Quecksilber (*Malate de mercure.* Hydrargyrum malicum) ist noch nicht bekannt.

Vauquelin in der §. 1349 angef. Abh. S. 96 ff.

§. 2734.

Die Weinsteinsäure wirkt auch nur auf das Quecksilber, wenn es oxydirt ist, und zwar verbindet sie sich

damit durch Kochen zu einem sehr schwer zu lösenden Salze, welches in kleinen, weißen, glänzenden Schuppen anschießt. Dieses weinsteinsaure Quecksilber (*Tartrite de mercure.* Hydrargyrum tartaricum) wird im Feuer zerstöhrt, und die Weinsteinsäure zerlegt, man erhält brandige Essigsäure, dann metallisches Quecksilber, und in der Retorte bleibt eine Kohle. Man kann dieses Salz auch erhalten, wenn man reine Weinsteinsäure in eine Lösung des salpetersauren Quecksilbers tröpfelt, oder noch besser, wenn man anstatt der Weinsteinsäure weinsteinsaures Kali, oder weinsteinsaures Natrum nimmt.

Bergman Opusc. phys. chem. Vol. III. S. 454.

§. 2735.

Auch das saure weinsteinsaure Kali verbindet sich beim Kochen mit dem Quecksilberoxyde und liefert damit, nach Navier und Wenzel, ein im Wasser leicht lösliches Salz, das als eine dreifache Verbindung angesehen werden muß, und quecksilberhaltiges weinsteinsaures Kali (*Tartrite de potasse mercuriel.* Kali hydrargyro-tartaricum) genannt werden kann. Die reinen Alkalien schlagen das Quecksilber aus dieser Verbindung, und aus dem weinsteinsauren Quecksilber als ein graues Oxyd nieder.

Wenzel a. a. O. S. 117 ff.

§. 2736.

Die Weinsteinsäure steht der Schwefelsäure in der Verwandtschaft zum Quecksilberoxyde nach, der Salpetersäure und der Essigsäure aber geht sie vor.

Bei dieser Gelegenheit muß ich doch auch des sogenannten goldhervorbringenden Pulvers des Constantini erwähnen, von dem die Alchemisten viel Lärm gemacht haben, und das im Grunde doch auch nichts weiter, als weinsteinsaures Quecksilber ist. Constantini erhielt aus der Lösung von einem Theile Borax und zwei und einem halben Theile sauren weinsteinsauren Kali, in welches er nach und nach einen Theil salzsaures ätzendes Quecksilber, dessen Bereitung wir hernach werden kennen lernen, schüttete, bei'm gelinden Abdunsten ein weißes schuppigtes Salz, dessen Rauch, nach seinem Vorgeben, nicht nur die Oberfläche eines silbernen Löffels vergoldete, sondern auch das Blei so vergoldet haben soll, daß nach öfterm Abreiben der vergoldeten Oberfläche, durch öftere Wiederholung des Versuchs eine ziemliche Menge wahres Gold erhalten worden sey. Gren's Erfahrungen zu Folge ist aber die gelbe Oberfläche, die das Silber wirklich erhält, nichts weniger als Gold, denn sie läßt sich durch reine verdünnte Salpetersäure völlig wegbringen, und wenn man saures weinsteinsaures Kali, oder reine Weinsteinsäure auf einer Kohle verbrennt, so macht der öligte Rauch darüber gehaltenes Silber ebenfalls gelb. Meyer fand, daß der Zusatz des boraxsauren Natrum zur Gerinnung dieses Salzes überflüssig war, und daß man es auch erhält, wenn man eine Lösung vom salzsauren Quecksilber und weinsteinsauren Kali verdunstet. Es krystallisirt dann zuerst jenes Salz, und zuletzt salzsaures Kali. Es entsteht also dieses Salz durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem sich die Salzsäure des Quecksilbersalzes mit dem Kali, die Weinsteinsäure aber mit dem Quecksilberoxyde verbindet.

Joh. Fr. Meyer's alchemistische Briefe. Hanover, 1767. S. 7 ff. Wieglebs Untersuchung der Alchymie. S. 338. Gren's systemat. Handb. d. Chemie. 2. Ausg. Th. III. S. 236.

§. 2737.

Die Galläpfeltinktur schlägt das Quecksilber aus seinen Verbindungen mit andern Säuren, weißgelb, rothgelb und braungelb nieder. Dieser Niederschlag besteht aus Quecksilberoxyd, Tannin und Gallussäure. Aber auch die reine Gallussäure scheidet das Quecksilber aus den Säuren als wahres gallussaures Quecksilber (*Gallate de mercure.* Hydrargyrum gallaceum) ab, und scheint eine sehr große Verwandtschaft zu dem Quecksilberoxyde zu besitzen. Die Farbe dieses Salzes ist weiß, seine Eigenschaften sind aber noch unbekannt.

§. 2738.

Auf das metallische Quecksilber wirkt, nach meinen Versuchen, die Benzoesäure nicht, wohl aber löst sie das kohlenstoffsaure Quecksilber durch Kochen mit Wasser auf, und liefert damit das benzoesaure Quecksilber (*Benzoate de mercure.* Hydrargyrum benzoicum). Dieses Salz stellt ein weißes Pulver dar, das sich schwer im Wasser löset, im Feuer aber flüchtig ist, und bei der Sublimation weiße, federar-

tige, strahlige Krystalle liefert. Durch Hülfe der doppelten Wahlverwandtschaft läßt es sich am leichtesten bereiten, indem man in eine Lösung des salpetersauren Quecksilbers benzoesaures Kali, das im Wasser gelöst ist, tröpfelt. Die Schwefelsäure zersetzt es.

Trommsdorff in der §. 1418 angef. Abhandl. S. 178.

§. 2739.

Die Börnsteinsäure greift das metallische Quecksilber nicht an, allein das Quecksilberoxyd verbindet sich damit zu einem börnsteinsauren Quecksilber (*Succinate de mercure.* Hydrargyrum succinicum), welches ein schwerlösliches Salz darstellt, dessen Eigenschaften noch nicht näher bekannt sind. Die Börnsteinsäure ist dem Quecksilberoxyde nahe verwandt, und zersetzt, nach Bergman, selbst das schwefelsaure und salpetersaure Quecksilber.

Wenzel a. a. O. S. 245. Bergman a. a. O. S. 454.

§. 2740.

Das milchzuckersaure Quecksilber (*Sacholate de mercure.* Hydrargyrum sacholacticum) ist noch völlig unbekannt. Die Ameisensäure greift, nach Arvidson, das metallische Quecksilber nicht an, liefert aber mit dem Quecksilberoxyde ein

ameisensaures Quecksilber (*Formiate de mercure.* Hydrargyrum formicicum) das in nadelförmigen Krystallen anschießt, aber noch nicht näher untersucht worden ist.

Arvidson in der §. 416 angef. Abh.

§. 2741.

Die Fettsäure äußert, nach von Crell, in der Wärme zwar einige, doch geringe Wirkung auf das metallische Quecksilber, allein mit den Quecksilberoxyden verbindet sie sich leichter, und stellt damit ein fettsaures Quecksilber (*Sebate de mercure.* Hydrargyrum sebacicum) dar. Dieses Salz läßt sich bei gelindem Feuer sublimiren, ohne zerstört zu werden, und löset sich schwer im Wasser. Aus der Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure und in Salzsäure schlägt die Fettsäure das Quecksilberoxyd nieder, und geht also diesen Säuren in der Verwandtschaft zum Quecksilberoxyde vor.

von Crell im chem. Journ. Th. II. S. 125. und Th. IV. S. 56 f. u. S. 64 f.

§. 2742.

Die Wirkung der Blausäure auf das metallische Quecksilber und die reinen Quecksilberoxyde ist noch unbekannt. Das blausaure Kali schlägt durch doppelte Wahlverwandtschaft das Quecksilber aus allen Säuren

weißlich nieder. Dieser Niederschlag ist das blausaure Quecksilber (*Prussiate de mercure.* Hydrargyrum borussicum), das sich im kochenden Wasser löset. Dieses blausaure Quecksilber löset sich wieder auf, wenn man blausaures Kali im Ueberflusse hinzusetzt, und liefert dann wahrscheinlich ein dreifaches Salz. — Das blasensteinsaure Quecksilber (*Urate de mercure.* Hydrargyrum uricum seu lithicum) ist nur problematisch bekannt.

§. 2743.

Die Hydrothionsäure gehet mit dem metallischen Quecksilber eine Verbindung ein, die wir hernach betrachten werden, wenn wir das Verhalten des Quecksilbers zum Schwefel untersuchen. Sie kann nicht unter die metallischen Salze aufgenommen werden, weil sich das Quecksilber darinne nicht als Oxyd befindet.

§. 2744.

Die Salzsäure giebt mit dem Quecksilber Verbindungen, die zum Theil schon in den ältesten Zeiten der Chemie bekannt waren, und die sonst sehr räthselhafte Erscheinungen darboten, welche durch neuere Entdeckungen aber sehr glücklich aufgelöst sind. Obgleich die Verbindungen, welche die Salzsäure mit dem Quecksilber giebt, äußerst mannichfaltig scheinen, so lassen sie

sich zuletzt doch nur auf viere zurückbringen, die wir nun der Ordnung nach betrachten wollen.

§. 2745.

Die Salzsäure wirkt weder im flüssigen Zustande, noch als Gas auf das metallische Quecksilber, und obgleich einige ältere Chemiker behaupten, daß eine Verbindung entstehe, wenn das Quecksilber in Dampfgestalt der gasförmigen Salzsäure begegne, so haben doch neuere Erfahrungen gezeigt, daß dieses ein Irrthum ist; und wenn man ja auf diese Weise etwas weniges von einer Art Verbindung bemerkt hat, so rührte das von dem Quecksilberoxyde her, welches das metallische Quecksilber bedeckte, und das leicht durch die anfangs in den Gefäßen enthaltene Luft entstehen konnte. Auf die Quecksilberoxyde hingegen wirkt die Salzsäure sehr gut.

§. 2746.

Man kann also sehr leicht eine Verbindung bewirken, wenn man Salzsäure mit Quecksilberoxyde in Berührung bringt. Nachdem die Quecksilberoxyde aber mehr oder weniger Sauerstoff enthalten, nachdem ist auch die Verbindung verschieden, die sie mit der Salzsäure geben. Das schwarze Quecksilberoxyd (§. 2713.), oder das graue, werden kaum von der Salzsäure angegriffen, weil sie zu wenig Sauerstoff enthalten, aber das gelbe Quecksilberoxyd (§. 2680.) und vorzüglich

das rothe, verbinden sich leicht mit der Salzsäure, und aus letzterm entbindet sich, wenn die Auflösung in der Wärme geschieht, etwas oxydirte Salzsäure, und es entsteht, wenn man wenig Salzsäure anwendet, ein weißes, nicht lösbares, wenn man aber mehr Salzsäure darüber gießt, ein auflösliches salzsaures Quecksilber; beide Verbindungen sind sehr verschieden.

§. 2747.

Die Salzsäure ist überhaupt dem Quecksilberoxyde sehr nahe verwandt, und schlägt es aus seinen Auflösungen in Schwefelsäure, Salpetersäure und andere Säuren nieder. Auch alle salzsaure alkalische Salze, salzsaures Kali, salzsaures Natrum, salzsaurer Kalk u. s. w. bewirken sogleich in der Auflösung des Quecksilbers in der Salpetersäure oder einer andern Säure einen weißen Niederschlag, und zwar durch Hülfe einer doppelten Wahlverwandtschaft.

§. 2748.

Die Niederschläge, welche die Salzsäure in den Quecksilberauflösungen macht, sind sehr verschieden, nachdem nämlich das Quecksilber als ein mehr oder weniger vollkommenes Quecksilber in der Säure aufgelöst war. Vermischt man das gelbe schwefelsaure Quecksilber, oder das salpetersaure Quecksilber, das mit Wasser einen Niederschlag giebt, oder auch das gelbe sal-

petersaure Quecksilber in fester Gestalt mit einer gehörigen Menge Salzsäure, so erhält man ein auflösliches salzsaures Quecksilber, welches man sonst ätzenden Sublimat nannte, und dessen Eigenschaften wir gleich näher untersuchen wollen. Wenn man aber saures, oder salpetersaures Quecksilber, das mit Wasser nicht zersetzt wird, mit Salzsäure vermischt, so entsteht ein salzsaures Quecksilber, das sich im Wasser nicht löset, und ganz andere Eigenschaften besitzt, als das vorige Salz, und das man sonst weißen Präcipitat, oder, wenn es sublimirt wurde, versüßten Sublimat, versüßtes Quecksilber nannte.

§. 2749.

Der ätzende Quecksilbersublimat (Mercurius sublimatus corrosivus), oder das ätzende salzsaure Quecksilber (*Muriate oxigéné de mercure.* Hydrargyrum muriaticum oxygenatum) besteht aus Salzsäure und vollkommenen Quecksilberoxyde. Man hat eine Menge Vorschriften zur Bereitung dieses Salzes, sowohl auf trocknem als auf nassem Wege. Die gewöhnlichste Methode ist die, daß man gleiche Theile ausgetrocknetes salpetersaures Quecksilber, abgeknistertes salzsaures Natrum, und bis zur Weiße geglühtes grünes schwefelsaures Eisen (Eisenvitriol) mit einander vermengt, in einen Sublimirkolben schüttet, der so geräumig ist, daß zwei Drittel desselben leer

bleiben, und dann in einer Sandkapelle bei allmählig verstärktem Feuer, wobei der Boden des Kolbens glühen muß, austreibt. Das entstandene ätzende salzsaure Quecksilber sublimirt sich als ein weißes festes Salz im obern Theile des Kolbens. Bei diesem Processe tritt die Schwefelsäure des schwefelsauren Eisens mit dem Natrum des salzsauren Natrums zusammen, die Salzsäure hingegen verbindet sich mit dem vollkommenen Quecksilberoxyde des salpetersauren Quecksilbers zu ätzendem salzsauren Quecksilber, die Salpetersäure entweicht als salpetrige Säure, oder auch als Salpetergas, und im Rückstande findet man schwefelsaures Natrum, mit Eisenoxyde gemischt. In Holland bereitet man das ätzende salzsaure Quecksilber gleich aus einem Gemenge von zwei Theilen kalzinirten schwefelsauren Eisen, einem Theile salpetersauren Kali, einem Theile salzsauren Natrum, und einem Theile metallischen Quecksilber, das man in gläsernen Gefäßen, die mit Helm und Vorlage versehen sind, und wobei man einen Theil Salpetersäure wieder erhält, aufsublimirt. Diese Operation ist etwas verwickelter, aber im Grunde derselbe Proceß. Die Schwefelsäure verläßt nämlich das Eisenoxyd, und geht mit dem Natrum und dem Kali eine Verbindung ein, wodurch sowohl die Salpetersäure und Salzsäure frei werden, die erstere oxydirt das metallische Quecksilber, und die letzte verbindet sich mit dem Oxyde. Indessen ist der Zusatz des salpetersauren Kali überflüssig, weil auch schon die

Schwe-

Schwefelsäure im konzentrirten Zustande das Quecksilber oxydiren, und zur Verbindung mit der Salzsäure geschickt machen kann; dabei muß man freilich ein größeres Verhältniß von schwefelsaurem Eisen nehmen. Man erhält das ätzende salpetersaure Quecksilber auch, wenn man gleiche Theile starke Schwefelsäure und Quecksilber in einem gläsernen Kolben zur Trockne einkocht, die zurückgebliebene Salzmasse mit gleichviel salzsaurem Natrum zusammenreibt, und der Sublimation unterwirft. Hier verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Natrum, und die Salzsäure mit dem vollkommenen Quecksilberoxyde. Der mineralische Turpith, oder das gelbe schwefelsaure Quecksilber für sich allein, mit salzsaurem Natrum vermischt und sublimirt, giebt kein ätzendes salzsaures Quecksilber, weil es viel zu wenig Schwefelsäure besitzt, um das salzsaure Natrum zu zerlegen. Nach Fourcroy's Vorschlage könnte man auch das ätzende salzsaure Quecksilber gewinnen, wenn man ein Gemenge aus schwefelsaurem Eisen, salzsaurem Natrum, Magnesium-Oxyd und metallischem Quecksilber der Sublimation unterwürfe. Denn die Schwefelsäure des schwefelsauren Eisens würde das salzsaure Natrum zerlegen, die Salzsäure durch das Magnesiumoxyd in oxydirte Salzsäure verwandelt werden, und diese sich mit dem metallischem Quecksilber leicht zu ätzenden salzsauren Quecksilber verbinden, weil sie Sauerstoff genug enthält.

S. 146 ff. Ferbers neue Beiträge. Th. I S. 348. Bergman in seinen *Opusc. physs. chem.* Vol. IV. S. 279 ff. Die Art, den ätzenden Sublimat auf eine einfache Weise zu verfertigen, von Boulduc; in von Crell's neuem chem. Archive. Th. III. S. 186 ff. übers. aus den Mém. de l'acad. des sc 1700. S. 508. *Fourcroy* a. a. O. Tom. V. S. 335 ff.

§. 2750.

Auch auf nassem Wege läßt sich das ätzende salzsaure Quecksilber sehr leicht bereiten. Wenn man metallisches Quecksilber in eine Flasche schüttet, die mit gasförmiger oxydirter Salzsäure angefüllt ist, so entstehen weiße Dämpfe, und eine starke Erhitzung, und das Quecksilber verwandelt sich sogleich in ein weißes Pulver, wenn man es nämlich in nicht zu großer Menge hinzugeschüttet hat. Bringt man dieses Pulver von neuem in eine mit oxydirtem salzsauren Gas gefüllte Flasche so saugt es dieses ebenfalls sehr schnell in sich, und löset sich nun, wenn man eine hinreichende Menge Säure genommen hat, vollkommen im Wasser, und liefert durch Krystallisation ein ätzendes, salzsaures Quecksilber. Das metallische Quecksilber entzieht hier der oxydirten Salzsäure den Sauerstoff, und wenn genug von der Säure vorhanden war, so entsteht vollkommenes Quecksilberoxyd, das sich nun mit der Salzsäure zum ätzenden salzsauren Quecksilber verbindet. —

Man erhält dieses Salz noch leichter, wenn man rothes Queckſilberoxyd mit verdünnter Salzſäure erhitzt, und die Auflöſung kryſtalliſiren läßt. Oder wenn man in eine, in ſtarker Hitze bereitete, noch heiße ſalpeterſaure Queckſilberauflöſung ſo lange Salzſäure tröpfelt, bis der anfangs entſtehende Niederſchlag wieder verſchwindet — während dem Erkalten ſchießt das Salz in Kryſtallen an. Sonſt kann man auch einen Theil metalliſches Queckſilber, drei Theile ſtarke gemeine Salzſäure, und zwei Theile Salpeterſäure zuſammengießen, und die Miſchung zum Sieden erhitzen, und dann allmählig noch ſo lange Salzſäure und Salpeterſäure hinzuſetzen, bis alles aufgelöſt iſt; aus dieſer Flüſſigkeit ſcheidet ſich durch Kryſtalliſation ebenfalls ätzendes ſalzſaures Queckſilber ab.

Trommsdorff Lehrbuch der pharmacevtiſchen Experimentalchem. S. Die Auflöſung des Queckſilbers in gewöhnlicher tropfbarer Kochſalzſäure, vom Hrn. Hofr. Hildebrandt; in von Crells chem. Annal. 1793. B. I. S. 12 ff. Die Bereitung des ätzenden Queckſilberſublimates, von dem Brg. van Mons; in Trommsdorffs Journ. d. Pharm. VIII. B. 1 St. S. 76 ff. *Phill. Friedr. Hopfengärtner* Diſſ. exhib. obſervation. et cogitata circa mercurii cum acito muriatico connub. Stuttgard. 1792. 4.

§. 2751.

Das ätzende ſalzſaure Queckſilber hat einen äußerſt

unangenehmen und metallischen Geschmack, und ist, selbst in geringer Dosis, eines der fürchterlichsten und schrecklichsten Gifte. Es ist im Wasser schwer löslich, und erfordert bei einer Temperatur von 50° Fahrenheit, nach Spielman, 16 Theile Wasser zu seiner Lösung, vom siedenden aber nur zwei Theile, oder nach Wenzel 3,475 Theile. Es läßt sich also sehr gut durch das Abkühlen krystallisiren. Auch der Alkohol löst, nach Wenzel, im Sieden 0,883 Theile dieses Salzes auf, läßt aber bei dem Erkalten einen sehr großen Theil in krystallinischer Gestalt wieder fallen. Wenn man den Alkohol zu wiederholten Mahlen über dem ätzenden salzsauren Quecksilber verbrennt, so wird dieses Salz, nach van Mons, zerlegt.

Spielman Institut. chem. S. 54. Wenzel a. a. O. S. 122. Van Mons in von Crell's chem. Annal. 1794. B. II. S. 406.

§. 2752.

Das sublimirte, ätzende, salzsaure Quecksilber besitzt mehrentheils die Gestalt von sehr feinen, flachgedrückten, vierseitigen, zugespitzten Säulen, das aber durch Krystallisation erhaltene wechselt in seiner Krystallgestalt gar sehr ab. Bisweilen krystallisirt es in Würfeln, oder in Parallelepipeden, bisweilen in sehr dünnen, langen Säulen. Manchmal schießt es in vierseitigen Säulen, mit abwechselnd breiten und schmalen Seitenflächen, und zugeschärften Endspitzen an, und

wenn es schnell abgedunstet wird, bildet es oft auch nur ein verworrenes, krystallinisches Gewebe.

§. 2753.

Im Feuer ist dieses Salz flüchtig, wie wir bereits schon wissen, ohne sich zu zersetzen, auch verändert es sich durch oft wiederholte Sublimationen nicht. An der Luft verliehrt es etwas von seiner Durchsichtigkeit, und wird auf der Oberfläche mit einem weißen Staube bedeckt, erleidet aber sonst keine Veränderung weiter. Die Schwefelsäure macht es im Wasser löslicher, ohne es im Wasser zu zersetzen, und läßt es beim Erkalten unverändert wieder fallen. Eben so macht es auch die Salzsäure löslicher, ohne es weiter zu verändern, die Salpetersäure löset es leicht, ebenfalls ohne es zu zersetzen. Die Salzsäure scheint überhaupt dem Quecksilberoxyde näher, als die andern Säuren verwandt zu seyn, denn weder die Phosphorsäure, noch die Arseniksäure, noch Weinsteinsäure, noch Benzoesäure, noch Essigsäure u. s. w. zersetzen das salzsaure Quecksilber. Nur die Gallussäure hat eine nähere Verwandtschaft zum Quecksilberoxyde, denn sie scheidet ein gallussaures Quecksilber (§. 2737.) aus dem salzsauren Quecksilber ab.

§. 2754.

Da die Schwefelsäure, die Salpetersäure und die Salzsäure das ätzende salzsaure Quecksilber leicht lös-

lich machen, so bringt das salpetersaure Quecksilber in Flüssigkeiten, welche freie Säuren enthalten, oft keinen sichtbaren Niederschlag hervor; das salpetersaure Quecksilber ist daher nicht als ein zuverlässiges Reagens anzuwenden, und die Probe mit dem salpetersauren oder schwefelsauren Silber ist weit zuverlässiger.

§. 2755.

Wenn man das ätzende, salzsaure, im Wasser gelöste Quecksilber mit reinen ätzenden, feuerbeständigen Alkalien und Erden versetzt, so wird es decomponirt, und das Quecksilberoxyd daraus abgeschieden. Alle diese Niederschläge sind mehr oder weniger röthlich, und verhalten sich wie vollkommene Quecksilberoxyde. Das ätzende Kali giebt anfangs einen gelben Niederschlag, der aber an der Luft bald dunkler wird. Kalkwasser und Barytwasser scheiden sogleich ein orangegelbes Oxyd ab, welches, an der Luft getrocknet, dem rothen Quecksilberoxyde an Farbe sehr ähnlich wird. Zwei Unzen frisches Kalkwasser zersetzen 4 Gran ätzendes salzsaures Quecksilber. Die Alkalien, welche zum Theil kohlenstoffsaure sind, bringen freilich Niederschläge hervor, die von jenen etwas verschieden sind, allein hier erfolgt die Niederschlagung auch zum Theil durch doppelte Wahlverwandtschaft, und die Präcipitate sind keine reinen Quecksilberoxyde, sondern enthalten mehr oder weniger Kohlenstoffsäure. Vollkommen koh-

lenstoffsaures Kali oder Natrum scheidet auch aus dem salzsauren Quecksilber ein weißes kohlenstoffsaures Quecksilber (§. 2723.) ab.

§. 2756.

Das Ammoniak äußert unter den Alkalien allein eine besondere Wirkung auf das ätzende salzsaure Quecksilber. Vermischt man nämlich eine Lösung des salzsauren Ammoniaks mit Ammoniak, so entsteht ein Niederschlag, der eine weiße Farbe besitzt. Fourcroy erhielt von 100 Theilen salzsaurem ätzenden Quecksilber, mit einem Ueberschuß von Ammoniak gemischt, 86 Theile dieses weißen, wohlgetrockneten Niederschlags; dahingegen das reine Natrum nur 75 Theile eines ziegelrothen Präcipitats lieferte. Dieser weiße Niederschlag besitzt einen erdigen, hintennach metallischen Geschmack, und löset sich im Wasser nicht. In einer Retorte der Destillation unterworfen, erhält man gasförmiges und liquides Ammoniak, Stickstoffgas, und 0 86 des milden salzsauren Quecksilbers. Die Schwefelsäure bildete damit ätzendes salzsaures Quecksilber, und quecksilberhaltiges, schwefelsaures Ammoniak. Durch Salpetersäure wurde dieser Niederschlag in ätzendes salzsaures Quecksilber, und quecksilberhaltiges salpetersaures Ammoniak verwandelt. Die Salzsäure löste diesen Niederschlag leicht auf. Aus einer genauen Untersuchung ergab sich, daß hundert Theile dieses

Niederschlags aus 81 Theilen Quecksilberoxyde, 16 Theilen Salzsäure, und 3 Theilen Ammoniak bestehen. Dieses dreifache Salz kann man unlösliches quecksilberhaltiges salzsaures Ammoniak (*Muriate ammoniaco-mercuriel insoluble.* Hydrargyrum ammoniaco-muriaticum indissolubile) nennen, um es von einer nachher vorkommenden ähnlichen Verbindung zu unterscheiden.

§. 2757.

Das Ammoniak wirkt also auf das ätzende salzsaure Quecksilber ganz anders, wie auf das schwefelsaure und salpetersaure Quecksilber (§. 2688. 2709. f.); es wird hierbei nämlich kein Quecksilberoxyd desoxydirt, sondern alles als eine unlösliche dreifache Verbindung niedergeschlagen.

Fourcroy a. a. O. S. 341.

§. 2758.

Aus den Niederschlägen, welche man vermittelst der Alkalien aus dem ätzenden salzsauren Quecksilber erhalten hat, hat man die Verhältnisse der Salzsäure zum Quecksilberoxyde zu bestimmen gesucht, allein alle Angaben der verschiedenen Schriftsteller weichen so sehr von einander ab, daß man die Sache als noch nicht berichtiget ansehen kann. Das ätzende salzsaure Quecksilber kann auch offenbar, bald mehr bald weniger rein

oder mit andern salzsauren Quecksilbersalzen verbunden seyn. Auch kann wohl das darinne befindliche Quecksilberoxyd bald mehr, bald weniger oxydirt seyn. Das käufliche, ätzende, salzsaure Quecksilber soll bisweilen mit Arsenik verfälscht werden, was sich aber leicht entdekken läßt, wenn man etwas auf glühende Kohlen wirft, wobei sich der Arsenik (oder vielmehr die arsenigte Säure) durch einen durchdringenden knoblauchartigen Geruch verrathen wird. Man hüte sich ja, bei diesem Versuche etwas von den giftigen Dämpfen einzuathmen. Eine andere Probe wird noch in der Folge vorkommen.

§. 2759.

Die Lösung des ätzenden, salzsauren Quecksilbers wird durch Hydrothionsäure, und durch Hydrothionschwefelalkalien mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. In der Folge werden wir diese Verbindungen untersuchen. Der Phosphor, welcher die Lösung des salpetersauren Quecksilbers leicht zersetzt, und metallisches Quecksilber daraus abscheidet, zersetzt das ätzende salzsaure Quecksilber nicht. Das Phosphorwasserstoffgas hingegen schlägt daraus ein schwarzes Pulver nieder, das wahrscheinlich phosphorwasserstoffhaltiges Quecksilber ist. Die Kohle zerlegt weder auf nassem, noch auf trocknem Wege das ätzende salzsaure Quecksilber.

§. 2760.

Die Wirkungen der Salze auf das ätzende salzsaure Quecksilber sind noch wenig untersucht worden, indessen weiß man doch schon lange, daß das salzsaure Ammoniak damit eine merkwürdige Verbindung eingeht. Dieses Salz verbindet sich mit dem ätzenden salzsauren Quecksilber so innig und genau, daß sich beide nicht wieder durch Krystallisation, und auch eben so wenig durch Sublimation trennen lassen. Zugleich macht das salzsaure Ammoniak das ätzende salzsaure Quecksilber leicht löslich in Wasser, denn ein Theil des erstern, in drei Theilen Wasser gelöst, macht noch fünf Theile des letztern in derselben Flüssigkeit löslich, die hingegen für sich allein wohl hundert Theile Wasser zur Lösung nöthig haben. Bei dieser Lösung entwickelt sich, wegen der Verdichtung, Wärme, und nach dem Erkalten wird die Verbindung erst fest. Die Verbindung des salzsauren Ammoniaks mit ätzendem salzsauren Quecksilber wurde ehemals Alembrothsalz genannt, allein jetzt nennt man sie schicklicher lösliches quecksilberhaltiges salzsaures Ammoniak (*Muriate ammoniaco-mercuriel soluble*), denn es ist ein wahres dreifaches Salz, das aus Quecksilberoxyde, Salzsäure und Ammoniak besteht.

§. 2761.

Den Bestandtheilen nach ist jenes im Wasser nicht

lösliche, quecksilberhaltige, salzsaure Ammoniak (§. 2756.) von der eben angeführten dreifachen Verbindung (§. .) qualitativ nicht verschieden, aber das qualitative Verhältniß dieser Bestandtheile ist anders. Man kann daher auch leicht das lösliche, dreifache Salz in jenes unlösliche verwandeln, wenn man ihm einen Theil Salzsäure entzieht. Man löse z. B. gleiche Theile salzsaures Ammoniak und ätzendes salzsaures Quecksilber im Wasser, und tröpfle so lange eine Lösung von kohlenstoffsaurem Kali oder Natrum hinzu, bis kein Niederschlag mehr erscheint, sammle den weißen Niederschlag, und wasche ihn gut mit kochendem Wasser aus, so wird er ein im Wasser unlösliches, quecksilberhaltiges, salzsaures Ammoniak darstellen. Diesen Niederschlag hat man auch weißen Präcipitat genannt.

§. 2762.

Unter dem Namen weißen Präcipitat hat man ehemals verschiedene Präparate verstanden, die man für einerlei hielt, weil man ihre Natur nicht kannte. So nannte man z. B. den Niederschlag, den man durch Salzsäure aus dem salpetersauren Quecksilber erhielt; dieser ist aber mehrentheils nichts anders, als das nachher anzuführende milde salzsaure Quecksilber. Oder man löste einen Theil Quecksilber in der Kälte in Salpetersäure auf, und versetzte die Lösung mit 0,25 salzsaurem Ammoniak, und tröpfelte dann noch so lange

kohlenstoffsaures Kali hinein, als ein Niederschlag erfolgte, und hob beide Niederschläge als weißen Präcipitat auf. Das Präparat nach dieser zweiten Methode ist ebenfalls ein unlösliches, quecksilberhaltiges, salzsaures Ammoniak, aber mit einem Ueberschusse von Ammoniak. Am besten würde es wohl seyn, immer nach der vorhin angegebenen Methode zu verfahren, man würde dann beständig ein gleichförmiges Präparat erhalten.

Von der Bereitung des Mercurius praecipitatus albus; in Wieglebs fortgesetzten klein. chem. Abhandl. S. 129. Etwas über den weißen Quecksilberniederschlag, vom Hn. Martius; in von Crells chem. Annal. 1786. B II. S. 136 ff. Kastelleyn, ebendas. 1791. B. II. S. 32. Van Mons, ebend. 1793. B. II. S 263. Baume erläuterte Experimentalchemie, Th. II. S. 482. Trommsdorff über eine gleichförmige Bereitungsart des weißen Quecksilberpräcipitats; in seinem Journ. d. Pharmac. B. VI. St. 1. S. 123 ff. Muhle ebendas. B. VII. St. 1. S. 267 f.

§. 2763.

Wir haben vorhin (§. 2748.) erwähnt, daß das unvollkommene Quecksilberoxyd mit der Salzsäure eine ganz andere Verbindung giebt, als das vollkommene Oxyd, und zum Unterschiede haben wir diese Verbindung mildes salzsaures Quecksilberoxyd

(*Muriate de mercure doux.* Hydrargyrum muriaticum mite) genannt; ehemals hieß es Mercurius dulcis oder versüßtes Quecksilber. Man kann dieses Salz auf sehr verschiedene Art bereiten. Die gewöhnlichste ist folgende: man reibt fünf Theile ätzendes, salzsaures Quecksilber in einer steinernen Schaale nach und nach mit vier Theilen metallischen Quecksilber so lange zusammen, bis sich alles in eine graue pulverigte Masse verwandelt hat. Um bei dieser Arbeit das Stäuben zu vermeiden, macht man anfangs gleich alles mit etwas wasserfreien Alkohol feucht. Jetzt schüttet man das Gemenge in einen kleinen Sublimirkolben, der davon nur ungefähr bis auf den vierten Theil erfüllt werden muß, setzt diesen in eine eiserne Kapelle, oder auch in einen Schmelztiegel, und umschüttet ihn fast bis an den Hals mit Sande, und stellt ihn ins offne Feuer. Wenn der Alkohol verdunstet ist, verstopft man die Mündung des Kolbens mit einem Stöpsel von Papier, oder Kreide. Das Feuer muß man sehr langsam angehen lassen, wenn aber alles durchgewärmt ist, so lange verstärken, bis der Boden des Glases zu glühen anfängt. Das überflüssig zugesetzte Quecksilber sublimirt sich zuerst, auch steigt mehrentheils etwas weniges ätzendes salzsaures Quecksilber auf, das sich ganz oben, nahe an der Mündung des Kolbens anlegt. Nach einiger Zeit hebt man den Kolben etwas aus dem Sande, damit ein Theil seines Bruchs entblößet wird, damit sich das milde, salzsaure

Quecksilber daselbst anlegen kann. Nach beendigter Sublimation zerbricht man den Kolben, und sondert das, in derben Stücken befindliche salzsaure Quecksilber von dem lockern und grauen Sublimate ab, der noch ätzendes salzsaures Quecksilber enthält, und zu einer neuen Arbeit aufgehoben werden kann. Auf dem Boden des Gefäßes findet man nicht selten ein röthliches Pulver, das Eisenoxyd ist, womit oft das ätzende salzsaure Quecksilber verunreiniget ist; es ist kein Quecksilberoxyd, wie Gren vermuthete, denn das würde sich in dieser Temperatur reduzirt haben.

§. 2764.

Wenn das milde, salzsaure Quecksilber zum innerlichen Gebrauche angewendet werden soll, so darf es durchaus kein ätzendes salzsaures Quecksilber enthalten. Man suchte in den ältern Zeiten dieses dadurch zu erreichen, daß man das milde salzsaure Quecksilber einer mehrmaligen Sublimation unterwarf. Dadurch verbessert man aber nichts, wenn man auch das Mittel nicht verschlechterte, wie einige behauptet haben. Am besten ist es, den erhaltenen derben Sublimat fein zu zerreiben, und mehrmals mit siedend heißem Wasser auszuwaschen, (den man anfangs etwas salzsauren Ammoniak beimischt) dann auf weißem Druckpapier abzusondern und gelinde zu trocknen.

§. 2765.

Das sublimirte, milde, salzsaure Quecksilber ist weiß, innerlich mehr oder weniger gelblich, und krystallinisch; bisweilen steigt es in Krystallen auf, die vierseitige Säulen mit zugespitzten Flächen sind, oder auch wohl in vierseitigen Pyramiden. Es besitzt wenig oder gar keinen Geschmack. Das specifische Gewicht desselben ist, nach Muschenbroeck, 12,353. In geringer Dosis wirkt es als Abführungsmittel, da das ätzende salzsaure Quecksilber als heftiges Gift wirkt. Im Wasser ist es so schwerlöslich, daß es, nach Rouelle, davon 1152, nach Bergman aber nur 750 Theile erfordert, bei der Temperatur von 80° Reaumur. Im Alkohol löst es sich bei'm Digeriren gar nicht, und da dieser das ätzende salzsaure Quecksilber löst, so ist er als Prüfungsmittel anzuwenden, und das milde, salzsaure Quecksilber ist rein von allem ätzenden, wenn der damit digerirte Alkohol mit Kalkwasser keinen gelben Niederschlag giebt.

§. 2766.

Das milde, salzsaure Quecksilber zeigt, wenn man es im Dunkeln von einander bricht, ein lebhaftes Licht, oder einen phosphorischen Schein, das ätzende hingegen nicht. Beim Zerreiben wird es gelblich, und durch das Liegen etwas dunkler, ja im Lichte wird es nach und nach schwärzlich. Es ist weniger flüchtig, als das ätzende salzsaure Quecksilber.

Ein neuentdeckter phosphorescirender Körper; von Trommsdorff; in dessen Journ. der Pharm. B. II. St. 1. S. 61 ff.

§. 2767.

Die ätzenden Alkalien zersetzen das milde, salzsaure Quecksilber, wenn sie damit zusammen gerieben werden, und sondern ein schwarzgraues Quecksilberoxyd ab. Dieses beweist offenbar, daß das milde, salzsaure Quecksilber aus unvollkommenen Quecksilberoxyde und Salzsäure besteht. Schon längst hat man sich des Kalkwassers bedient, um die Reinheit des ätzenden salzsauren Quecksilbers zu bestimmen; allein diese Probe ist unsicher, denn wenn nur wenig ätzendes salzsaures Quecksilber bei dem milden ist, so fällt der Niederschlag, den man bei dem Zusammenreiben mit Kalkwasser erhält, dennoch ziemlich schwarz aus.

§. 2768.

Durch salzsaures Ammoniak wird das milde, salzsaure Quecksilber nicht löslicher gemacht, auch geht es damit keine Verbindung ein; durch Salpetersäure wird es nicht wieder in ätzendes, salzsaures Quecksilber verwandelt. Wenn daher das sublimirte, milde, salzsaure Quecksilber mit überflüssigen Quecksilber versehen ist, so kann man dasselbe durch Salpetersäure abscheiden. Destillirt man hingegen gleiche Theile mildes, salzsaures Quecksilber und salzsaures Natrum mit zwei Theilen

schwefel-

schwefelsaurem Eisen, so erhält man wieder ätzendes salzsaures Quecksilber. Auch die konzentrirte Salzsäure, und die oxydirte Salzsäure, in hinreichender Menge angewendet, lösen das milde salzsaure Quecksilber auf und verwandeln es wieder in ätzendes.

§. 2769.

Die Verwandlung des ätzenden salzsauren Quecksilbers in mildes salzsaures durch einen Zusatz von metallischem Quecksilber läßt sich sehr leicht erklären. Schon bei dem Zusammenreiben tritt ein Theil des Sauerstoffs des mit der Salzsäure verbundenen vollkommenen Quecksilberoxyds zu dem metallischen Quecksilber, und verwandelt dieses in unvollkommenes Quecksilberoxyd; aber diese Verbindung ist noch nicht innig, sondern wird es erst bei der Sublimation. Da nun das unvollkommene Quecksilberoxyd weit weniger Salzsäure zur Sättigung erfordert, als das vollkommene, so reicht die vorhandene Menge der Salzsäure zur Sättigung hin. Man muß sich nicht vorstellen, daß das ätzende salzsaure Quecksilber freie Salzsäure enthalte, und deshalb im Stande sey, noch Quecksilber aufzunehmen, nein, im ätzenden salzsauren Quecksilber ist die Säure so gut gesättiget, wie im milden. Wäre dieses nicht der Fall, so würde das ätzende salzsaure Quecksilber auch rothes oder vollkommenes Quecksilberoxyd auflösen, oder bei der Sublimation in sich nehmen, was aber keinesweges geschieht, wie Hopfengärtner

zuerst gezeigt hat. Der Unterschied zwischen ätzendem und mildem salzsauren Quecksilber liegt also blos darinne, daß jenes aus Salzsäure und vollkommenem Quecksilberoxyd, jenes aber aus Salzsäure und unvollkommenem Quecksilberoxyd besteht.

Hopfengärtner a. a. O. §.

§. 2770.

Auch auf nassem Wege kann man ein mildes salzsaures Quecksilber erhalten, wenn man metallisches Quecksilber in eine gehörige Menge gasförmige oxydirte Salzsäure bringt; es entsteht ein weißes Pulver, welches mit Wasser ausgewaschen, sich wie mildes oxydirtsalzsaures Quecksilber verhält; wenn freilich die Menge der oxydirten Salzsäure zu groß ist, so entsteht nur ätzendes salzsaures Quecksilber. Schon Scheele hat eine Methode bekannt gemacht, das milde salzsaure Quecksilber auf nassem Wege zu bereiten. Man löset acht Unzen reines Quecksilber in eben so viel mässigstarker Salpetersäure in gelinder Wärme unter fleißigem Umschütteln auf. Man verstärkt hierauf das Feuer, und setzt es 3 bis 4 Stunden lang fort, während welcher Zeit man das Gefäß öfters schüttelt. Man löset dann vier und eine halbe Unze salzsaures Natrum in sechs Pfund kochendem Wasser auf, läßt diese Lösung sieden, und vermischt sie mit der heißen Quecksilberauflösung. Den erhaltenen weißen Niederschlag wäscht

man so oft mit siedendem Wasser aus, bis dieses vom Kalkwasser nicht mehr gelb gefärbt wird, und läßt ihn austrocknen. Man sieht leicht ein, daß auf diese Art ebenfalls auch ätzendes salzsaures Quecksilber entsteht, das in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und das man noch auf unlösliches quecksilberhaltiges salzsaures Ammoniak (§. 2756.) benutzen kann, wenn man die Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, und mit kohlenstoffsaurem Kali niederschlägt. Bucholz hat diese Methode verbessert.

Ein weißes versüßtes Quecksilber auf nassem Wege zu bereiten, von Carl Wilhelm Scheele; in den Abhandl. der königl. schwedischen Akadem. der Wissensch. J. 1778. S. 72. übers. in von Crells neuesten Entdeckungen Th. VI. S. 160 ff. Ueber die beste Zubereitungsart des ätzenden und versüßten Quecksilbers, von Herrn Delkeskamp; in von Crells chem. Annal. J. 1788. B. II. S. 501 ff. Bucholz. Etwas über die Bereitung des versüßten Quecksilbers durch den Weg der Niederschlagung; in Trommsdorffs Journ. d. Pharm. 9 B. 2 St. S. 58.

§. 2771.

Eine andere Methode, das milde salzsaure Quecksilber auf trocknem Wege durch doppelte Wahlverwandtschaft zu bereiten, haben die Herren Banz und Bentely angegeben, und die Hrn. Dollfuß und Hermbstädt verbessert. Das Wesentlichste bestehet darinne, daß man konzentrirte Schwefelsäure mit metallischem

Quecksilber zur trocknen Masse einkocht, diese mit metallischem Quecksilber und salzsaurem Natrum zusammenreibt, und das Gemenge der Destillation unterwirft. Es entsteht eine Verbindung von schwefelsaurem unvollkommenen Quecksilberoxyd, die durch das salzsaure Natrum in der Hitze zerlegt wird. Die Produkte der Zersetzung sind mildes salzsaures Quecksilber, und schwefelsaures Natrum.

Demachy's Laborant im Großen. B. II. S. 156. Dollfuß pharmac. chem. Erfahrungen. S. 7. Hermbstädt in Selle's Beiträgen zur Natur- und Arzneiwissenschaft. Th. III. S. 61. und in seinen phys. chem. Schriften. B. II. S. 99 ff. Dúpoe im Journal de la Soc. des pharm. T. I. S. 224. übers. in Trommsdorff's Journ. der Pharm. B. VIII. St. I. S. 298 ff Brugnatelli in Scherers allgem. Journ. d. Chem. B. IV. S. 399 ff.

§. 2772.

Nach dem bis jezt Vorgetragenen giebt es also vier salzsaure Quecksilber-Verbindungen. 1) das nichtlösliche quecksilberhaltige salzsaure Ammoniak (§. 2756.) das aus Quecksilberoxyd, Salzsäure und Ammoniak besteht; 2) das lösliche quecksilberhaltige salzsaure Ammoniak (§. 2760.) das dieselbe Mischung und nur ein anderes Verhältniß der Bestandtheile hat; 3) das ätzende salzsaure Quecksilber (§. 2749.) aus vollkommenem Quecksilberoxyde und Salzsäure, und 4) das milde

salzsaure Quecksilber (§ 2763.) aus unvollkommenem Quecksilberoxyde und Salzsäure. Vollkommenes Quecksilberoxyd und oxydirte Salzsäure geben kein besonderes Salz, es sondert sich aus der Verbindung Sauerstoff ab, und entsteht ätzendes salzsaures Quecksilber.

§. 2773.

Die Flußsäure wirkt nicht auf das metallische Quecksilber, aber die Quecksilberoxyde lösen sich darinne auf; das entstandene flußsaure Quecksilber (*Fluate de mercure.* Hydrargyrum fluoricum.) fällt zum Theil als ein Pulver zu Boden, zum Theil bleibt es in der Flüssigkeit gelöst. Das niedergefallene Pulver schmelzt, nach Scheele, vor dem Löthrohre zu einem gelblichen Glase; höchst wahrscheinlich entwich bei diesem Versuche das Quecksilber und die wahrscheinlich mit Kali und Kieselerde verunreinigte Flußsäure blieb als Glas zurück. Schwefelsäure und Salzsäure scheiden das Quecksilber von der Flußsäure ab, auch soll dieses die Salpetersäure thun. Uebrigens verdient das flußsaure Quecksilber erst noch genauer untersucht zu werden.

Scheele in von Crells chem. Journ. Th. II. S. 201. *Bergman* in seinen Opusc. phys. chem. Vol. III. S. 454.

§. 2774.

Die Boraxsäure äußert auf das metallische Quecksilber keine Wirkung, allein mit den Quecksilberoxyden

verbindet sie sich. Am vollkommensten erfolgt eine Verbindung durch Hülfe der doppelten Wahlverwandtschaft, wenn man zu einer Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure eine Lösung von boraxsaurem Natrum tröpfelt, dessen prädominirendes Natrum man mit Salpetersäure gesättiget hat; man erhält einen weißen Niederschlag, der einigen Glanz besitzt und boraxsaures Quecksilber (*Borate de mercure.* Hydrargyrum boracicum) ist. Die übrige Flüssigkeit giebt durch Verdünsten noch zarte, glänzende, schuppige Krystalle, die ebenfalls boraxsaures Quecksilber sind. Wenn man zur Präcipitation nicht erst das freie Natrum sättiget, so scheidet dies einen Theil Quecksilberoxyd ab, der sich mit dem boraxsauren Quecksilber vermengt, und ihm eine röthliche oder gelbliche Farbe ertheilt. An der Luft soll auch, nach Guyton, das reine boraxsaure Quecksilber grünlich werden. Das salzsaure Ammoniak macht das boraxsaure Quecksilber leicht löslich im Wasser, und bildet damit vielleicht ein vierfaches Salz. Die ätzenden Alkalien schlagen das Quecksilber aus seiner Verbindung mit Boraxsäure als ein gelbes Oxyd nieder. Die reine Boraxsäure scheidet weder aus dem salpetersauren, noch schwefelsauren, noch salzsauren Quecksilber boraxsaures Quecksilber ab, folglich steht die Boraxsäure jenen Säuren in der Verwandtschaft zum Quecksilberoxyde nach.

Morveau (Guyton), Maret und Durande's Anfangsgründe der theoret. und prakt. Chemie. Th. II. S. 267 ff.

§. 2775.

Alle bis jetzt betrachteten Quecksilbersalze haben das Eigenthümliche, daß sie im Feuer entweder zersetzt werden, ihre Säure verlieren, dann den Sauerstoff von sich geben, den das Oxyd besitzt, und daß hierauf die metallische Basis erscheint: oder daß sie sich verflüchtigen, ohne zersetzt zu werden. Das Quecksilber wird von keiner Säure so fixirt, daß es anhaltendes Schmelzfeuer vertragen kann. Indessen wird die Flüchtigkeit des Quecksilbers durch die Verbindung mit den Säuren allerdings vermindert, und selbst die flüchtige Salzsäure bewirkt dieses; denn das salzsaure Quecksilber besitzt bei weitem nicht die Flüchtigkeit, die jeder seiner Bestandtheile einzeln besitzt.

Quecksilber und einige andere Körper.

§. 2776.

Das metallische Quecksilber läßt sich mit allen pulverartigen, oder mit zähen, fettigen oder schleimigen Dingen durch fortgesetztes Reiben so verändern, daß es seine metallische Gestalt verliehrt, und in ein graues Pulver verwandelt wird; dieses ist nicht blos fein zertheiltes Quecksilber, sondern, wie wir bereits oben gesehen haben, ein wahres Quecksilberoxyd.

§. 2777.

Die reinen fixen Alkalien greifen das metallische Quecksilber nicht an, ob sie auf das oxydirte auf nassem Wege wirken, verdienet freilich noch genauer untersucht zu werden. Nach einer Erfahrung, die mir Hr. Bucholz mittheilte, löset sich das rothe und schwarze Quecksilberoxyd in ziemlicher Menge in siedender Barytlösung auf. Das ätzende Ammoniak verbindet sich auch mit dem metallischen Quecksilber nicht, allein das Quecksilberoxyd geht damit, nach Brugnatelli, eine Verbindung ein, die ein Ammoniakalquecksilber (*Mercure d'ammoniacal.* Hydrargyrum ammoniacale) darstellt. Man soll es erhalten, wenn man saures schwefelsaures Quecksilber in destillirtem Wasser löset, und durch Ammoniak zersetzt, den Niederschlag gut auswäscht, und mit wässrigem reinen Ammoniak übergießt, worinne es sich vollkommen auflöset, und nun das Ammoniakalquecksilber darstellt. Mir ist es sehr wahrscheinlich, daß dieses Präparat nichts anders als die oben beschriebene und von Fourcroy genau untersuchte dreifache Verbindung aus Ammoniak, Schwefelsäure und Quecksilberoxyd ist. Brugnatelli beschreibt es indessen folgendermaßen: Die Auflösung des Ammoniakalquecksilbers sey klar und durchsichtig, werde aber durch eine doppelte Menge destillirtes Wasser zersetzt, und es schlage sich das Quecksilberoxyd daraus nieder. Eine Kupferplatte, in die Auflösung getaucht, werde bald mit metallischem Quecksilber überzogen.

Das Schwefelkali zersetze das Ammoniakalquecksilber, und bringe in demselben einen häufigen schwarzen Niederschlag hervor. Das blausaure Kali zersetze es ebenfalls, und scheide ein blausaures Quecksilber ab. Die Schwefelsäure hingegen zersetze das Ammoniakalquecksilber eben so wenig, als die Salpetersäure, aber die Salzsäure bringt augenblicklich einen starken Niederschlag darinnen hervor. Sonst zersetze das Ammoniakquecksilber alle Metallauflösungen in Säure.

Osservazioni sopra l'Ammoniaco di' Mercurio, e quello di' zinco. Di L. *Brugnatelli*; in dessen Annal. di Chimica T. XVII. S. 160 f.

§. 2778.

Die alkalischen und erdigen Salze äußern auf nassem Wege auf das metallische Quecksilber keine Wirkung, auch mit den salpetersauren Salzen verpufft es auf trocknem Wege nicht, und ist hierinne den edeln Metallen ähnlich. Das salzsaure Ammoniak hingegen, und wahrscheinlich auch einige andere Ammoniakalsalze werden durch die Quecksilberoxyde auf nassem und trocknem Wege zersetzt. Zwar soll, nach Macquer, auch das metallische Quecksilber den salzsauren Ammoniak zersetzen, allein der von ihm angeführte Versuch zeiget, daß es blos das entstandene Quecksilberoxyd war, das eine Zersetzung bewirkte. Es wurde nähmlich das salzsaure Ammoniak mit dem metallischen Quecksilber so

lange zusammengerieben, bis das Quecksilber sein metallisches Ansehen ganz verlohren hatte, die Masse dann an der Luft lange stehen gelassen, und noch oft umgerieben. Es entstand daraus ein im Alkohol lösliches dreifaches Salz, das wir bereits oben (§. 2760.) betrachtet haben.

§. 2779.

Der Alkohol, die fetten und ätherischen Oele lösen das metallische Quecksilber nicht auf, allein die Quecksilberoxyde lassen sich mit den fetten Oelen und den Fetten sehr gut vermengen. Der Aether wirkt auch nicht auf das metallische Quecksilber, allein, nach Hrn. Friedrich, nimmt er das eßigsaure Quecksilber in sich. Das Quecksilberoxyd wird, nach Weigel, durch Aether, ätherische und fette Oele mit der Zeit wieder hergestellt.

Friedrich im Berlin. Jahrb. der Pharmac.
Weigels chem. mineral. Beob. B. II. S. 25.

§. 2780.

Wenn man Schwefel und metallisches Quecksilber zusammenreibt, so entsteht in Kurzem ein sehr schwarzes Pulver, das man ehemals mineralischen Mohr nannte, das aber offenbar nichts anders als eine genaue Mengung von etwas oxydirtem Quecksilber und Schwefel oder ein schwarzes Schwefelquecksilberoxyd (*Oxide de mercure sulfuré noir*. Hy-

drargyrum oxidatum sulphuratum) war. Man kann dieses Präparat noch schneller erhalten, wenn man den Schwefel schmelzt, und dann das Quecksilber dazu rührt. Das auf diese letztere Art erhaltene scheint indessen weniger Sauerstoff zu enthalten.

§. 2781.

Wenn man das schwarze Schwefelquecksilberoxyd in einem Kolben einem gehörig starken Feuer aussetzt, so sublimirt es sich, und giebt eine schöne krystallinische Masse, die nach dem Zerreiben eine schöne rothe Farbe besitzt, und Zinnober genannt wird. Die Farbe dieses Zinnobers fällt um so schöner aus, je mehr Quecksilber mit dem Schwefel verbunden ist. Da man nur durch bloßes Reiben nicht im Stande ist, mehr als drei Theile Quecksilber mit einem Theile Schwefel zu vereinigen, so verfährt man, um einen schönen Zinnober zu erhalten, auf folgende Art. Man schmelzt in einem unglasurten irdenen Gefäße einen Theil Schwefel bei ganz gelindem Feuer, und wenn er vollkommen geschmolzen ist, schüttet man sieben Theile metallisches Quecksilber hinein, und rührt mit einem gläsernen Spatel alles sehr gut um. Es wird die Masse bald anfangen aufzuschwellen, ein starker Dampf aufsteigen, und sich alles mit einem Geprassele entzünden. Man läßt es einige Stunden brennen, während welcher Zeit man alles gut umrührt, und bedeckt dann das Gefäß mit einem gut passenden Deckel, um das

gänzliche Verbrennen des Schwefels zu verhindern. Nach dem Erkalten findet man eine schwarze Masse, die mineralischer Mohr, durch Schmelzen bereitet, genannt wird. Man zerreibt sie, schüttet sie in einen Sublimitkolben, den man entweder in einen Tiegel mit Sand, oder in eine gut ziehende Kapelle setzt, und sublimirt sie bei allmählig verstärktem Feuer, wobei man, wie bei der Sublimation des milden salzsauren Quecksilbers (§. 2763.) verfährt.

§. 2782.

Wenn die Arbeit gut von Statten gegangen ist, so findet man ein Sublimat von krystallinischer Fügung, nadelförmig, glänzend, und von braunrother Farbe, welches der Zinnober ist. Auf dem Bruche zeigt er glänzende Strahlen, und, mit einem Stahl gereitzt, eine schöne Farbe. Zerreibt man ihn, so erhält man ein schönes rothes Pulver, je feiner er zerrieben wird, desto höher und feuriger wird die Röthe desselben, vorzüglich wenn man ihn auf einem achatnen Reibstein mit einem dergleichen Reiber mit Wasser präparirt.

Der Zinnober wird in Holland u. a. O. im Großen fabrikmäßig bereitet, und Färber hat das Verfahren dabei beschrieben. Man setzt bei der Sublimation etwas Bleioxyd hinzu, weil dieses wahrscheinlich den überflüßigen Schwefel zurücke hält. Der käufliche gemahlene holländische Zinnober ist, ohngeachtet seiner vortrefflichen Farbe, oft mit rothem Bleioxyde (Mennige) verfälscht. Dieser Betrug läßt sich am leichtesten entdecken, wenn man den zu prüfenden Zinnober mit sehr verdünnter Salpetersäure oder destillirten Essig kocht,

und die Flüßigkeit durchseiht. Im Fall der Zinnober mit Bleioxyde verfälscht war, so wird die Flüssigkeit einen süßlichen Geschmack besitzen, und durch Hydrothionsäure mit schwarzer Farbe niedergeschlagen werden.

Ferbers neue Beiträge zur Mineralgeschichte verschiedener Länder. Th. I. S. 338. ff. Struve in Demachy Laborant im Großen. Th. II. S. 141. Nachricht von der Verfertigung des Zinnobers in Amsterdam, vom Hrn. Rückert; in von Crells chem. Annal. 1789. B. I. S. 301. ff.

§. 2783.

Der Zinnober besitzt weder Geruch noch Geschmack, und löset sich weder im Wasser, noch im Alkohol. Im Feuer ist er vollkommen flüchtig, und läßt sich deshalb in verschlossenen Gefäßen sublimiren. Er erfordert aber eine weit stärkere Hitze, als das milde und das ätzende salzsaure Quecksilber. Im offenen Feuer verbrennt der Schwefel und er wird theils zerstöhrt, theils verflüchtiget.

Man findet auch den Zinnober natürlich, dieser gegrabene oder natürliche Zinnober erhält aber nie die schöne Röthe, wenn er zerrieben wird, wie der durch Kunst bereitete, auch ist er selten rein, und enthält oft arsenigte Säure, weshalb er auch nicht als Arzneimittel anzuwenden ist.

§. 2784.

Die mehresten Säuren wirken nicht auf den Zinnober, selbst die konzentrirte Schwefel- und Salpetersäure

nicht. Baume behauptete, daß das ätzende Kali auf nassem Wege durch anhaltendes Kochen sich mit dem Schwefel des Zinnobers verbinde; allein Bergmanns und Hildebrandts Erfahrungen stimmen damit gar nicht überein. Die salpetrigtsaure Salzsäure hingegen zerlegt durch anhaltendes Sieden den Zinnober völlig, man muß aber, nach Hildebrandt, auf einen Theil desselben wenigstens neun Theile dieses Auflösungsmittels anwenden, das wenigstens zum vierten Theile aus Salzsäure bestehen muß. Man erhält größtentheils salzsaures und schwefelsaures Quecksilber. Die oxydirte Salzsäure löst den Zinnober sehr schnell auf, und verwandelt ihn in salzsaures und schwefelsaures Quecksilberoxyd — die Zersetzung erfolgt, wenn man den Zinnober in recht trockene, gasförmige, oxydirte Salzsäure schüttet, mit einer großen Heftigkeit, der Zinnober glüht, während er durch das Gas fält, und das Gefäß füllt sich mit dichten weissen Dämpfen an.

Baume erläuterte Experimentalchemie. Th. II. S. 518. Bergmann in seinen Opuscul. phys. chem. Vol. II. S. 422. Ueber die Scheidung des geschwefelten Quecksilbers auf dem nassen Wege, und insbesondere von einer völligen Auflösung des Zinnobers vom Hn. Hildebrandt; in von Crells chem. Annal. 1792. B. II. S. 54 ff. S. 156 ff.

§. 2785.

Auf trocknem Wege läßt sich der Zinnober durch alle feuerbeständige Alkalien zerlegen, die sich mit dem

Schwefel verbinden, wodurch das Quecksilber frei wird, und sich in der Hitze verflüchtiget. Man vermengt gleiche Theile geriebenen Zinnober und Kali, oder Natrum, oder reinen Kalk, schüttet das Gemenge in eine beschlagene irdene oder gläserne Retorte, die man ins freie Feuer legt, bringt eine mit Wasser gefüllte Vorlage unlutirt an, und destillirt nun bei stufenweise vermehrten Feuer. Das Quecksilber geht in metallischer Gestalt sehr rein in das vorgeschlagene Wasser, und im Rückstande trifft man ein Schwefelkali an. Sonst bedient man sich auch anstatt der Alkalien verschiedener anderen Metalle, z. B. des Eisens, zur Zerlegung des Zinnobers auf trocknem Wege.

§. 2786.

Die meisten Chemiker nehmen an, daß der Zinnober eine Verbindung von Quecksilber und Schwefel sey, er würde daher Schwefelquecksilber, (*Sulfure de mercure.* Hydrargyrum sulphuricum) genannt werden müssen. Fourcroy hingegen und einige andere glauben, der Zinnober sey ein Quecksilberoxyd, mit Schwefel verbunden, und diese Verbindung unterscheide sich von dem schwarzen Schwefelquecksilberoxyde (§. 2780.) nicht nur durch eine größere Menge Sauerstoff, sondern auch durch eine innigere Verbindung; dieser Meinung zufolge müsse man den Zinnober rothes Schwefelquecksilberoxyd (*Oxide de mercure rouge.* Hydrargyrum oxydatum sulphuratum rubrum) nennen. Ich muß aber wirklich ge-

stehen, daß diese Meinung wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat. Bucholz hält aus Gründen, die wir hernach anführen wollen, den Zinnober für eine Verbindung von Hydrothionsäure, Schwefel und Quecksilber, womit auch manche weiter unten vorkommende Thatsachen vortrefflich übereinstimmen, die gerade mit den andern Annahmen in Widerspruch stehen. Diesemnach müßte der Zinnober Hydrothionschwefelquecksilber (*sulfure hydrothionate de mercure.* Hydrargyrum sulphuro hydrothionatum) heißen. Da indessen diese angenommenen Bestandtheile des Zinnobers noch nicht streng erwiesen sind, so wollen wir einstweilen den alten Namen, Zinnober, beibehalten.

Fourcroy System. des connoiss. T.V. S. 303 ff. Trommsdorff in seinem Journal der Pharmacie. B.IV. St.2. S.225 ff. *Berthollet* in seinen (Observations sur l'hydrogène sulfuré; in den Annal. de chim. T. XXV. S. 261 ff.) Versuche zur endlichen Berichtigung der Bereitung des Zinnobers auf dem sogenannten nassen Wege; von Christian Friedrich Bucholz. Erfurt 1801. 8. S. 42 ff.

§. 2787.

Aber auch auf nassem Wege läßt sich ein Zinnober bereiten. Schon im Jahr 1687 machte D. Schulze sein Verfahren bekannt; er brachte einen Theil reines Quecksilber in ein Glas, übergoß es dann mit acht

Theilen

Theilen Hydrothionschwefelammoniak (§. 681.) und verstopfte das Glas recht gut, und schüttelte alles täglich einige Zeit gut um. Das Quecksilber verlor bald seine laufende Gestalt, wurde dann schwarz, und endlich in einen vortrefflich rothen Zinnober verwandelt. Das Hydrothionschwefelammoniak verlohr allen Geruch und wurde ganz helle und klar. Im Jahr 1722. bestätigte Johann Friedrich Hoffmann diese Erfahrung, daher man ihn auch mit Unrecht als den Erfinder des auf nassem Wege bereiteten Zinnobers ausgiebt. Nachher wurde dieser Versuch von vielen andern Chemikern bestätiget. Ja, man fand auch, daß das Hydrothionschwefelammoniak nicht nur das metallische Quecksilber, sondern alle Quecksilberoxyde durch Schütteln und gelinde Digestion, anfangs in ein schwarzes Pulver, nachher aber in Zinnober verwandelte.

Gottfried Schulze in von Crells chem. Archiv. B. I. 2ter Abschn. S. 143. aus den Act. acad. natur. curiosor. *Io. Fr Hoffmann*, Obs. physic. chem. Halae 1722. S. 250. Die andern Schriften findet man in Bucholz vorhin angef. Abh. verzeichnet.

§. 2788.

Sennebier machte im Jahr 1784 die wichtige Entdeckung, daß nicht nur das Hydrothionschwefelammoniak, sondern auch die Hydrothionsäure selbst in genugsamer Menge das Quecksilber und die Quecksilberoxyde anfangs in ein schwarzes Pulver, nachher

aber in schönen Zinnober verwandelt. Die Hydrothionsäure scheidet auch das Quecksilber aus allen seinen Auflösungen in Säuren als ein schwarzes Pulver ab.

§. 2789.

Aber nicht nur vermittelst des Hydrothionschwefelammoniaks und der Hydrothionsäure läßt sich auf dem nassen Wege ein Zinnober darstellen, sondern auch vermittelst der Hydrothionschwefelalkalien. Das Hydrothionschwefelkali und Hydrothionschwefelnatrum scheiden das Quecksilber aus allen Auflösungen in Säuren als ein schwarzes Pulver ab, und dieses läßt sich durch fernere Behandlung ohne Feuer in einen schönen Zinnober verwandeln. Schon Baume machte die Entdeckung, daß das Quecksilber durch Hydrothionschwefelkali in Zinnober verwandelt wird, wiewohl nach seinem Vorgeben dazu Jahre gehören. Dieses mag der Grund gewesen seyn, warum man die Baum'sche Entdeckung nicht weiter verfolgt, und so lange liegen gelassen hat. Erst im Jahr 1797. machte Herr Lowitz bekannt, daß Herr Kirchhof in Petersburg eine sehr einfache Methode aufgefunden habe, das Quecksilber ohne Feuer vermittelst des Hydrothionschwefelkali in Zinnober zu verwandeln. Diese Methode wurde von Göttling, Juch, Moussin-Pouschkin, von mir u. a. m. wiederholt, aber immer mit mehr oder weniger glücklichem Erfolge, und sehr selten fiel der erhaltene Zinnober vorzüglich schön aus. Hrn. Bu-

chholz gelang es endlich, die Handgriffe aufzufinden, wodurch immer ein schönes Präparat erhalten wird. Aus seinen darüber angestellten Versuchen ergab sich nähmlich: 1) daß es nicht nöthig sey, das Quecksilber erst mit dem Schwefel durch langes Reiben in ein schwarzes Schwefelquecksilberoxyd zu verwandeln, wie Kirchhof angegeben, und wodurch die Arbeit sehr erschwert wird, sondern daß man den Schwefel und das Quecksilber gleich in eine ätzende Kalilauge tragen kann. 2) Daß ein gehöriges Verhältniß von Schwefel und Kali statt finden muß, denn wenn zu viel Schwefel gegenwärtig ist, so entsteht nur ein schwarzes Pulver, das sich nicht in Zinnober verwandelt. Man erreicht seinen Entzweck sehr gut, wenn man sich eine reine ätzende Kalilösung bereitet, die die Hälfte ihres Gewichts an trocknem ätzenden Kali enthält. Drei Unzen dieser Kalilösung werden nur mit 1 ½ Unzen destillirten Wassers verdünnt, dann zwei Unzen metallisches Quecksilber und 3 Quenten gepülverter Schwefel hinzugeschüttet, und die Mischung in einem gläsernen Kolben über einem Kohlenfeuer tüchtig geschüttelt. Die Flüssigkeit kann ziemlich erhitzt werden, darf aber nicht ins Kochen kommen. Sobald das Quecksilber in ein schwarzes Pulver verwandelt ist, stellt man den Kolben in ein gelinde erwärmtes Sandbad, oder auf einen warmen Stubenofen, und läßt ihn 24 Stunden lang stehen, und schüttelt ihn von Zeit zu Zeit tüchtig um, worauf man dann einen schönen Zinnober findet, der den

durch Sublimation bereiteten an Farbe und Schönheit weit übertrifft. Man muß sich hüten, das Feuer gegen das Ende der Arbeit zu verstärken, weil sonst der entstandene Zinnober eine Zersetzung erleidet, und braun wird, oder wohl gar wieder eine schwarze Farbe annimmt. Man läßt den entstandenen Zinnober setzen, und gießt dann behutsam die darüber stehende Flüssigkeit ab, spült den Zinnober gut mit Wasser ab, und trocknet ihn. Hierbei ist zu beobachten, daß man die Flüssigkeit erst recht rein von dem Zinnober ablaufen läßt, ehe man Wasser hinzugießt, denn die Flüssigkeit enthält schwarzes Schwefelquecksilber aufgelöst, das sich bei der Verdünnung mit Wasser abscheidet, und unter den Zinnober mengt, wodurch die Farbe desselben verdorben wird. Die abgegossene Flüssigkeit kann man wieder zu einer neuen Arbeit brauchen, und wenn sie etwas Kohlenstoffsäure angezogen hat, so muß man diese durch etwas gebrannten Kalk vorher davon abscheiden.

Lowitz in von Crell's chem. Annal. 1797. B. II. S. 479. ff. Moussin Pouschkin in Scherers allgem. Journ. d. Chemie. B. II. S. 290 ff. Trommsdorff in seinem Journ. d. Pharmacie. B. VI. St. I. S. 108 ff. Juch ebendas. St. 2. S. 57 ff. Funke ebendas. B. VIII. St. 2. S. 35 ff. Bucholz a. a. O. Nachtrag zur Berichtigung und Ergänzung der Versuche zur endlichen Berichtigung der Bereitung des Zinnobers auf nassem Wege; von

Hrn. Buchholz; in von Crells chem. Annal. 1802. B. I. S. 27 ff.

§. 2790.

Aus der Verfertigung des Zinnobers auf nassem Wege läßt sich allerdings mit vieler Wahrscheinlichkeit schließen, daß der Zinnober, wie Bucholz annimmt, eine Verbindung von Schwefel, Hydrothionsäure und Quecksilber sey. Denn 1) bei der Digestion des metallischen Quecksilbers mit Schwefel, Kali und Wasser, entsteht offenbar Hydrothionsäure; 2) durch Digeriren des schwarzen Schwefelquecksilberoxyds mit Kali läßt sich wirklich Schwefel ausziehen; 3) bei fortgesetztem Erhitzen des Zinnobers mit Kalilösung wird die Farbe des Zinnobers zerstöhrt, und läßt sich nicht wieder herstellen, es sey denn, wie mir neuere Versuche gelehrt haben, daß man den halbzerstöhrten Zinnober wieder mit Hydrothionsäure in Verbindung bringt. 4) Das Hydrothionschwefelammoniak begünstiget die Entstehung des Zinnobers auf nassem Wege mehr, als das Hydrothionschwefelkali; allein ersteres enthält auch eine größere Menge Hydrothionsäure, und endlich 5) ist die Entdeckung Sennebier's (§. 2788.) sehr beweisend für diese Meinung. — Daß das schwarze Schwefelquecksilberoxyd bei der Sublimation Zinnober giebt, scheint zwar gegen diese Meinung zu seyn; wenn es aber wahr ist, daß jeder Schwefel etwas Wasser enthält, das sich von demselben nicht trennen läßt, wie

Richter behauptet, so läßt sich auch annehmen, daß dieses bei der Sublimation zerlegt, sein Hydrogen in Hydrothionsäure verwandelt werde, die nun den Zinnober bildet.

§. 2791.

Die Auflösungen des Schwefels in ätherischen Oelen verwandeln, nach Hildebrandt, das metallische Quecksilber in der Hitze in ein schwarzes Schwefelquecksilber, nicht aber in Zinnober.

§. 2792.

Mit dem Phosphor verbindet sich, nach Pelletier, das Quecksilber unter Wasser in der Wärme, allein der Phosphor muß durchaus recht fein zertheilt seyn. Sonst kann man auch zwei Theile rothes Quecksilberoxyd mit 1½ Theilen Phosphor in einem Glase mit Wasser übergießen, und unter öfterm Umschütteln erhitzen; das Oxyd wird dabei wieder hergestellt, ein Theil Phosphor in Säure verwandelt, und der übrige noch unveränderte Phosphor verbindet sich allmählig mit dem Quecksilber. Die Masse besitzt eine schwärzliche Farbe, ist etwas zähe und fest in der Kälte, wird aber in der Wärme leicht flüßig. Sie stößt einen Phosphorgeruch aus, und, der Destillation unterworfen, entweicht anfangs der Phosphor, nachher auch das Quecksilber.

Pelletier a. a. O.

§. 2793.

Mit dem Stickstoffe, dem Wasserstoffe und dem Kohlenstoffe geht das metallische Quecksilber keine Verbindung ein. Der Wasserstoff wirkt aber auf das rothe Quecksilberoxyd und verwandelt es wieder in graues oder schwarzes, vorzüglich in der Wärme. Wenn man Wasserstoffgas durch eine erhitzte, mit rothem Quecksilberoxyde angefüllte Röhre streichen läßt, so entsteht Wasser, und das Quecksilber geht im metallischen Zustande über.

Quecksilber und andere Metalle.

§. 2794.

Die mehresten Metalle verbinden sich mit dem Quecksilber mehr oder weniger leicht, einige ohne angewandte Wärme, andere nur wenn sie geschmolzen sind. Diese Verbindung des Quecksilbers mit den Metallen nennt man ein Amalgama oder einen Quickbrei, die Arbeit selbst aber das Amalgamiren oder Verquicken. Mit den Oxyden der Metalle hingegen geht das Quecksilber keine Verbindung ein.

Da das Quecksilber sich nur mit den Metallen in metallischer Gestalt verbindet, und die edeln Metalle, Gold und Silber, nur im gediegenen oder im verlarvten Zustande vorkommen, so bedienet man sich der Amalgamation zur Ausscheidung derselben. Herr von Born hat in den neuern Zeiten die Methode der Amalgamation sehr vervollkommt, und sie wird jetzt mit vielem Vortheil im Großen angewandt, wie wir in der angewandten Chemie sehen werden.

Ueber das Anquicken der gold- und silberhaltigen Erze, Rohsteine, Schwarzkupfer und Hüttenspeise, von Ignaz Edlen von Born. Wien 1786. 4.

§. 2795.

Wenn das Quecksilber nur in geringer Menge mit den Metallen verbunden wird, zu denen es Verwandtschaft besitzt, so macht es dieselben zerreiblich, und vermindert ihre Zähigkeit; allein in größerer Menge zugesetzt, bildet das Amalgama einen steifen Teig, der um so weicher ist, je mehr sich Quecksilber dabei befindet, und setzt man noch mehr Quecksilber hinzu, so entsteht eine flüssige Mischung, oder eine Auflösung. Die Auflösungen der Metalle in Quecksilber, die in der Wärme bereitet sind, erleiden bei'm ruhigen Erkalten eine wahre Krystallisation.

§. 2796.

Das Gold verbindet sich mit dem Quecksilber sehr leicht, und ist ihm näher verwandt, als andere Metalle. Taucht man eine Goldplatte in Quecksilber, so wird sie gleich von demselben überzogen. Im Feuer verdampft aber das Quecksilber, und das Gold erhält seinen vorigen Glanz und Farbe wieder. Reibt man Goldblättchen, oder gefeiltes oder sonst fein zertheiltes Gold mit Quecksilber zusammen, so entsteht gleich in der Kälte ein Goldamalgama, und dieses ist um so

dicker von Konsistenz und gelber von Farbe, je größer die Menge des Goldes ist, die mit dem Quecksilber verbunden ist. Man erhält dieses Amalgama am leichtesten, wenn man dünne Goldbleche glühend macht und in erhitztes Quecksilber wirft. In der Wärme sowohl als auch durch fleißiges Kneten wird das harte Goldamalgama weich. Wenn das Goldamalgama zu dünne ist, so kann man das überflüssige Quecksilber wieder durch ein Leder drücken, aber es nimmt auch etwas Gold mit durch. Sechs Theile Quecksilber und ein Theil Gold geben ein sehr flüssiges Amalgama, das, nach Bergmann, bei dem ruhigen Erkalten dendritische Krystalle giebt.

§. 2797.

Wenn man das Goldamalgama einer Glühhitze aussetzt, so verflüchtiget sich das Quecksilber und das Gold bleibt rein, im metallischen Zustande zurück. Man bedient sich daher des Goldamalgama zur Vergoldung anderer Metalle, vorzüglich des Kupfers, im Feuer. Auch bei der Amalgamation im Großen scheidet man das Quecksilber durch eine Destillation von dem Golde wieder ab.

§. 2798.

Baume will bemerkt haben, daß sich das Gold, wenn es mit vielem Quecksilber verbunden ist, durch Hülfe des Feuers und den Zutritt der Luft oxydire.

Er verband einen Theil Gold mit 48 Theilen Quecksilber, und behandelte dieses nun im Feuer wie bei der Verfertigung des rothen Quecksilberoxyds; er erhielt ein dunkelrothes Pulver, und zwar noch früher, als wenn er das Quecksilber allein nahm. Dieser Versuch verdient doch erst eine Prüfung, denn es könnte das Gold auch wohl nur sehr fein zertheilt als metallisches Gold mit dem rothen Quecksilberoxyde vermengt seyn. Bis jetzt hat kein Chemiker diesen Versuch wiederholt. Es ist indessen auch möglich, daß die Baume'sche Erfahrung gegründet ist, denn es oxydirt sich eine Verbindung von zwei Metallen oft leichter, als jedes der Metalle einzeln genommen.

§. 2799.

Aus der Auflösung des Goldes in salpetrigter Salzsäure schlägt die mit Wasser verdünnte Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure ein dunkelbraunes Pulver nieder, das aber mit dem zugleich niederfallenden weißen salzsauren Quecksilber vermengt wird. Dieser braune Niederschlag ist ein Goldoxyd. Wenn man aber in eine salpetrigtsalzsaure Goldauflösung metallisches Quecksilber schüttet, so entsteht auch ein brauner Niederschlag, der ebenfalls mit dem weißen salzsauren Quecksilber vermischt ist. Dieser braune Niederschlag ist aber wahres metallisches Gold, das blos fein zertheilt ist; sammelt man etwas auf einem Papiere, und reibt

es nach dem Abtrocknen mit einem Pollerstahle, so zeigt es den vollkommenen Metallglanz.

§. 2800.

Die Verbindung der Platina mit dem Quecksilber ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden, und erfolgt nicht, wenn man sie in der Kälte mit Quecksilber zusammenreibt. Man soll sich daher auch im spanischen Amerika des Quecksilbers bedienen, um das mit der Platina vermengte Gold zu scheiden. Scheffer behauptete aber: daß die Amalgamation der Platina gelinge, wenn man sie zuvor mit Golde oder Blei zusammengeschmolzen habe, bei fortgesetztem Reiben aber soll sich im ersten Falle die Platina wieder abscheiden, und das Quecksilber mit dem Golde verbunden bleiben, im zweiten Falle aber das Blei absondern, und die Platina, mit dem Quecksilber verbunden, als ein Platinaamalgama verbunden, zurückbleiben. Der Graf von Sickingen erhielt ein vollkommenes Platinaamalgama, wenn er sehr reine Platina in siedend heisses Quecksilber hineintrug. Er erhielt ferner ein Amalgama, wenn er die rohe Platina mit Salpetersäure digerirte, und nachher mit Quecksilber gelößten salzsauren Ammoniak in Digestion setzte; es sammelte sich auf der Oberfläche ein grauer eisenhaltiger Staub, der vom Magnete gezogen wurde, und nach dessen Absonderung die Platina durch Digestion ein Amalgama gab, das aber wenig Zusammenhang besaß.

Scheffer a. a. O. §. 2545. Sickingen a. a. O. §. 2545.

§. 2801.

Auch Guyton erhielt ein Platinaamalgama durch langes Sieden der reinen Platinableche in Quecksilber. Am vollkommensten aber hat der Graf Moußin Pouschkin ein Platinaamalgama dargestellt aus dem dreifachen Salze (§. 2559.), das aus der Platinaauflösung durch salzsaures Ammoniak erhalten wird, und durch wiederholtes Lösen im Wasser und Krystallisation gereiniget ist. Ein Theil dieses dreifachen pomeranzenfarbigen Salzes wurde mit eben soviel metallischen Quecksilber in einem achatnen Mörser zusammengerieben, worauf das Salz in wenig Minuten die Farbe verlohr, und die Masse zu einem feinen Pulver wurde. Als noch ein Theil Quecksilber hinzugesetzt wurde, nahm die Masse eine graue Farbe an; mit noch einem Theile fing die Platina an ein Amalgama zu bilden, und nachdem noch sechs Theile Quecksilber hinzugeschüttet waren, entstand ein ganz vollkommenes Amalgama. Die ganze Arbeit war in einer Viertelstunde beendiget. Ohngeachtet das Gewicht des Salzes nur den neunten Theil der angewendeten Menge des Quecksilbers betrug, so war doch das entstandene Platinaamalgama sehr fest und zähe, welches sehr merkwürdig ist, denn da dieses dreifache Salz nur 0,40 Platina enthielt, so war es nicht mehr wie ein

Theil Platina, der beinahe 22 Theile Quecksilber zu einem sehr dichten Amalgama machte. Das erhaltene Amalgama ließ sich unter der Keule vollkommen wohl ausdehnen, nahm die feinsten Eindrücke an, und besaß ein sehr dichtes Korn.

Guyton a. a. O. §. 2548. Neue besondere Versuche mit der Platina; vom Hrn. A. v. Moussin-Pouschkin; in von Crellschem Annal. 1797. B. I. S. 195 ff. Vermischte Bemerkungen über das Chromium, das Salz bei der Zersetzung des Platinaamalgama, und andere verwandte Gegenstände; von Ebendemselben; ebendas. 1799. B. I. S 451 ff. Beantwortung der Frage: wie die schnelle Wiederherstellung des Platinaamalgama ꝛc. zu erklären sey; vom Hrn. D. Richter; ebendas. 1797. B. II. S. 202.

§. 2802.

Dieses Platinaamalgama gab eine überaus interessante Erscheinung; als nähmlich Moussin-Pouschkin, um es von den Salztheilen zu befreien, es in einem gläsernen Mörser mit Wasser übergoß, so hatte er es kaum einen Augenblick mit der Keule gerieben, als er gewahr wurde, daß die ganze Oberfläche des Amalgama sich mit einem schwarzen Pulver bedeckte, das mit einigen gelblichen Theilen vermischt war. In weniger als 10 Minuten war das ganze Amalgama verschwunden, und anstatt desselben war ein schwarzes Pulver entstanden, denn das gelbe, das noch unzer-

setztes Platinasalz war, war auch durch das Reiben verschwunden. Bei dem Abgießen erblickte man in dem schwarzen Pulver viele metallische Theile, welche Platina waren. Das Quecksilber war also mit der größten Leichtigkeit aus dem metallischen Zustand in den eines unvollkommenen Oxydes übergegangen. Auch durch bloßes Reiben des Platinaamalgama in der hohlen Hand erfolgte dieselbe Erscheinung.

Moußin-Pouschkin a. a. O.

§. 2803.

Das Wasser, womit das Platinaamalgama gewaschen war, enthielt, nach Moußin-Pouschkin, ein besonderes leicht lösliches Salz, dessen Natur aber erst noch eine genauere Untersuchung bedarf. Es krystallisirt bei'm Abrauchen in schönen vierseitigen Nadeln, die mehrere Linien lang sind, und eine schöne Pommeranzen-Farbe besitzen. Außerdem krystallisirt auch noch ein anderes Salz von weißer Farbe, dessen Bestandtheile auch noch nicht weiter bekannt sind.

§. 2804.

Das Quecksilber schlägt ebenfalls die Platina aus ihrer Auflösung in salpetrigter Salzsäure in metallischer Gestalt nieder, der Niederschlag aber ist mit weißem salzsauren Quecksilber vermengt.

§. 2805.

Mit dem Silber geht das Quecksilber sehr leicht eine Verbindung ein, und schon in der Kälte. Man erhält das Silberamalgama, wenn man Blattsilber mit Quecksilber zusammenreibt, oder auch in der Wärme, wie das Goldamalgama (§. 2796). Nach Bergman krystallisirt das Silberamalgama, das aus vier Theilen Quecksilber und einem Theile Silber durch gelindes Schmelzen bereitet ist, bei dem ruhigen Erkalten, in vierseitigen Prismen, mit dergleichen Pyramiden; acht Theile Quecksilber aber und ein Theil Silber bilden octaedrische aufeinander gehäufte Krystalle. Die Konsistenz des Silberamalgama ist übrigens nach der verschiedenen Menge des angewandten Quecksilbers ebenfalls mehr oder weniger flüßig oder fest. Durch eine gehörige Hitze läßt sich das Quecksilber wieder von dem Silber abscheiden und verflüchtigen, und darauf gründet sich die Versilberung im Feuer anderer Metalle durch Quecksilberamalgama. Sonst ist noch zu bemerken, daß das Silberamalgama dichter ist, als, der Berechnung zu Folge, eine Mischung aus Silber und Quecksilber seyn sollte.

§. 2806.

Das Quecksilber scheidet auch das Silber aus seiner Auflösung in Salpetersäure und zwar in metallischer Gestalt ab. Nach Bergman sind 100 Theile metal-

lisches Quecksilber nöthig, um 100 Theile Silber aus ihrer Auflösung völlig niederzuschlagen; es verbindet sich hier, wie bei allen solchen Präcipitationen, der Sauerstoff des aufgelösten Silberoxydes mit dem Quecksilber und oxydirt es, und das entstandene Quecksilberoxyd löset sich auf, während sich das Silber metallisch abscheidet.

Bergman Opusc. phys. chem. Vol. III. S. 139.

§. 2807.

Wenn man mehr Quecksilber in eine Silberauflösung schüttet, als zur Niederschlagung des Silbers nöthig ist, so bleibt ein Theil des Quecksilbers unaufgelöst in der Flüssigkeit, amalgamirt nun das niederfallende metallische Silber, und bildet damit bei dem Ruhigstehen leicht zerbrechliche Krystallisationen oder sogenannte Vegetationen, die unter dem Namen Silberbäume oder Dianenbäume bekannt sind. Man hat zur Verfertigung dieses belustigenden chemischen Spielwerks eine Menge Vorschriften gegeben, die im Wesentlichen ganz miteinander übereinstimmen. Es kömmt vorzüglich alles darauf an, daß die angewandten Materialien gehörig rein sind, daß die Silberauflösung vollkommen gesättiget und gut mit destillirtem Wasser verdünnt sey, und daß alles sehr ruhig stehe, und durchaus nicht erschüttert werde. Am besten erreicht man seinen Endzweck, wenn man einen Theil Silber

in so viel Salpetersäure, als nöthig ist, auflöst, dann zwanzig Theile destillirtes Wasser hinzusetzt und in einem cylindrischen Glase über zwei Theilen metallischem Quecksilber ruhig stehen läßt. Oder: wenn man drei Theile gesättigte salpetersaure Silberauflösung, zwei Theile gesättigte Quecksilberauflösung und zwanzig Theile destillirtes Wasser miteinander vermischt, und über ein Amalgama gießt, das aus einem Theile Silber und sieben Theilen Quecksilber verfertiget ist.

Andere Vorschriften findet man in Macquers chymischen Wörterbuche. Zweite Ausgabe. Thl. II. S. 49 ff.

§. 2808.

Das Quecksilber scheidet höchst wahrscheinlich das Silber aus allen Auflösungen in Säuren ab, und ich habe die Behauptung einiger Chemiker, daß das metallische Silber aus dem ätzenden salzsauren Quecksilber das Quecksilber abscheide, keinesweges bestätiget gefunden. Auf trocknem Wege soll das metallische Silber aber das ätzende salzsaure Quecksilber zerlegen, und bei der Destillation beider soll man metallisches Quecksilber in der Vorlage erhalten, und in der Retorte salzsaures Silber zurückbleiben. Aber diese angebliche Zerlegung bedarf erst noch einer Bestätigung. Denn nach Marggrafs Erfahrungen läßt sich vielmehr das salzsaure Silber mit Beihülfe des Quecksilbers durch das Ammoniak zerlegen, und er gründet darauf seine

Methode, das Silber rein abzuscheiden. Man reibt einen Theil trocknes salzsaures Silber (§. 2630) mit zwei bis drei Theilen kohlenstoffsaurem Ammoniak und etwas wenigem Wasser in einem gläsernen Mörser so lange zusammen, bis man nicht mehr die Zeichen einer Gegenwirkung bemerkt, setzt dann sechs bis sieben Theile Quecksilber hinzu, und fährt mit dem Reiben fort, worauf man nach einigen Stunden ein Silberamalgama erhält, aus welchem man, nachdem es rein ausgewaschen worden ist, das Quecksilber durch Destillation scheiden kann. In der Retorte bleibt ein sehr reines Silber zurück. Freilich ist diese Methode doch immer langweilig, und kostspieliger, als die oben angegebenen (§. 2635-36). Das Wasser, womit das entstandene Amalgama ausgewaschen worden, enthält ammoniakalisches salzsaures Quecksilber.

Andr. Siegm. Marggraf's neue Methode, das Silber durch das acidum salis zur höchsten Feine zu bringen; in seinen chym. Schriften. B. I. S. 275 ff.

§. 2809.

Der Schwefel ist dem Silber allerdings näher verwandt, als dem Quecksilber. Wenn man Zinnober mit Silberfeile destillirt, so erhält man metallisches Quecksilber, und es bleibt geschwefeltes Silber zurück. Auch salzsaures Silber und Zinnober zersetzen sich bei der

trocknen Destillation miteinander, und liefern, nach Stahl, ätzendes salzsaures Quecksilber, das aber höchst wahrscheinlich einen beträchtlichen Antheil mildes salzsaures Quecksilber enthält, und in der Retorte bleibt Schwefelsilber zurück.

* * *

Ueber die Verbindungen des Quecksilbers verdienet noch nachgelesen zu werden: Chemische und mineralogische Geschichte des Quecksilbers, von *Ge. Friedr. Hildebrandt.* Braunschw. 1793. 4.

Blei.

§. 2810.

Das Blei (*Plomb.* Plumbum) ist ein unedles Metall, von einer bläulich=weißen Farbe, und gehört unter die am längsten bekannten Metalle. Sein specifisches Gewicht ist sehr beträchtlich und gegen destillirtes Wasser wie 11,345 bis 11,352. Auf dem frischen Schnitte besitzt es einen ziemlichen Glanz, der aber bald dunkel und unscheinbar an der Luft wird. Seine Dehnbarkeit ist sehr groß, es läßt sich sehr leicht in zarte Blättchen ausdehnen, und dabei ist es so weich, daß man es mit dem Nagel schaben oder mit dem Messer schneiden kann, auch besitzt es keine Federkraft, da=

her ist es auch nicht klingend. Indessen will Reaumur an den planconvexen ellipsoidischen Schnitten einigen Klang bemerkt haben. Seine Zähigkeit ist äusserst gering, unter den Metallen vielleicht die geringste. Nach Muschenbroek zerreißt ein Bleidraht von 0,1 Zoll im Durchmesser schon von 29,5 Pfund. Wenn es gerieben oder erhitzt wird, so bemerkt man einen eigenen unangenehmen Geruch an demselben.

Das Blei findet sich sehr häufig in der Natur, aber nicht gediegen als reines metallisches Blei, sondern nur entweder vererzt als weißes, grünes, gelbes, rothes, braunes, blaues Bleierzt, Bleivitriol, Bleiglanz; oder verkalkt als weiße, gelbe, graue, rothe oder braune Bleierde. s. *Emmerlings* Mineralogie. Giessen 1799. Th. II.

§. 2811.

Das Blei ist ein guter Leiter für die Wärme, ohne daß es sich dabei beträchtlich ausdehnet. Es ist nach dem Quecksilber, dem Zinn und dem Wißmuth das leichtflüssigste Metall, und schmelzt schon vor dem Glühen. Man rechnet die zum Schmelzen des Bleies erforderliche Hitze auf 540 Grad Fahrenheit, oder, nach Guyton, auf 250° Reaumur. Wenn man es in verschlossenen Gefäßen etwas erhitzt, so soll es wirklich sich etwas verflüchtigen; auch bei dem Schmelzen im Freien giebt es einen starken Rauch von sich. Wenn es langsam erkaltet, so schießt es, nach Mongez, in vierseitigen Pyramiden an, oder bildet Achtecke.

§. 2812.

Auch in trockner Luft verliehrt das Blei bald seinen Glanz, noch schneller aber in feuchter Luft, und mit der Zeit, wiewohl sehr langsam, wird es mit einem grauweißen Roste bedeckt, der sich in den Säuren mit Brausen auflößt und ein kohlenstoffsaures Bleioxyd ist. Reines Wasser äußert keine Wirkung auf das Blei, wenn die Luft keinen Zutritt hat. Wenn man ein Stück frisch geschmolzenes, noch sehr glänzendes Blei in ein Glas steckt, das Glas mit frischem destillirten Wasser anfüllt und verstopft, so bleibt das Blei ganz unverändert. Das Blei hingegen, welches unter Wasser liegt, das sich in offenen Gefäßen befindet, die der Luft viele Berührungspunkte darbieten, wird bald unscheinbar.

§. 2813.

Wenn man das Blei bei dem Zugange der Luft schmilzt, so entsteht bald auf seiner Oberfläche ein graues Häutchen, welches nichts anders als ein unvollkommenes Bleioxyd ist. Schiebt man dieses Häutchen zurück, so kömmt die metallisch-glänzende Oberfläche des schmelzenden Bleies wieder zum Vorschein, wird aber nach einiger Zeit auch wieder unscheinbar und mit Bleioxyd bedeckt. Fährt man auf diese Art bei einem mäßigen Feuer so fort, so kann man endlich alles Blei in ein solches graues Bleioxyd (*Oxide de mercure grise*. Oxydum plumbi gryseum) verwandeln.

§. 2814.

Dieses graue Pulver ist ein unvollkommenes Bleioxyd; nach meinen Versuchen bestehen 100 Theile desselben aus 91 69 metallischem Blei und 8,31 Sauerstoff. Es ist aber das Blei noch höherer Stufen der Oxydation fähig. Wenn man das graue Bleioxyd einem etwas stärkern Feuer bei dem Zugange der Luft aussetzt, so nimmt es eine gelbe Farbe an, und nimmt dabei am Gewichte zu. Dieses gelbe Bleioxyd (*Oxide de plombe jaune.* Oxydum plumbi citrinum) ist schon ein etwas vollkommeneres Bleioxyd, als das graue; hundert Theile desselben enthalten 91,10 metallisches Blei und 8,99 Sauerstoff. Setzt man dieses gelbe Oxyd einem noch etwas stärkern Feuer aus, so verwandelt es sich in eine etwas blaßröthliche Masse, die aus lauter kleinen, etwas schimmernden, zusammenhängenden Blättchen oder Schuppen bestehet, die ein noch etwas vollkommeneres Bleioxyd sind, man könnte es mit Recht halbverglastes Bleioxyd (*Oxide de plombe demi-vitreux.* Oxydum plumbi semivitreum nennen. Es besteht, nach meinen Versuchen, aus 90,75 metallischen Blei, und 9,25 Sauerstoff.

Das gelbe Bleioxyd kömmt im gemeinen Leben unter dem Namen Glätte. Masticott vor, das halbverglaste Bleioxyd aber wird Bleiglätte, auch wohl Silber- oder Goldglätte genannt, weil es bei dem Abtreiben des Goldes und Silbers auf Hütten als ein Nebenprodukt gewonnen wird, wie wir in der Folge sehen werden.

Von dem Verhalten des vollkommenen und unvollkommenen Bleikalks zu den Säuren; v. Tromms-

dorff in seinem Journ. der Pharmac. B. VI. St. I. S. 89 ff.

§. 2815.

Ein noch vollkommeneres Bleioxyd, als die vorhin angeführten, ist das rothe Bleioxyd (*Oxide de plombe rouge.* Oxydum plumbi rubrum) das gewöhnlich Mennige genannt wird. Dieses rothe Bleioxyd gewinnt man gewöhnlich im Großen dadurch, daß man erst das Blei durch Kalzination in gelbes Bleioxyd verwandelt, dieses mit Wasser befeuchtet und langsam und anhaltend bei einem solchen Feuer erhitzt, daß es nicht zum Glühen kömmt, weil es sich sonst wieder in gelbes Bleioxyd oder in halbverglastes Bleioxyd verwandeln würde. Bei diesem langsamen Erhitzen nimmt das Oxyd allmählig immer mehr Sauerstoff auf, und wird dadurch in vollkommenes rothes Bleioxyd verwandelt; vielleicht wird auch ein Theil des Wassers, womit das gelbe Oxyd befeuchtet ist, zersetzt, und, indem der Sauerstoff desselben an das Bleioxyd tritt, der Wasserstoff ausgeschieden. Lampadius hat eine Vorrichtung angegeben, vermittelst welcher man die verschiedenen Stufen der Oxydation, die das Blei allmählig durchgehet, genau beobachten kann. Man nimmt eine langhalsige Retorte, füllt sie erst mit Wasser, und läßt sie dann mit reinem Sauerstoffgas anfüllen. Dann bringt man etwas metallisches Blei hinein. Hierauf bringt man unter den Bauch der Retorte ein schwaches Kohlenfeuer, und legt den Hals derselben in die

pneumatische Wanne, und steckt einen kleinen Trichter in die Mündung, damit man immer Sauerstoffgas nachfüllen kann. Noch besser ist es indessen, man setzt die Retorte mit einem mit Sauerstoffgas gefüllten Gasometer in Verbindung. Das Blei fängt bald an zu schmelzen, wird auf der Oberfläche, und bei dem Schütteln der Retorte gänzlich oxydirt, bei fortgesetzter Erhitzung geht es ohne Glühhitze alle Stufen der Oxydation durch, und wenn genug Sauerstoffgas nachgefüllt wird, so verwandelt es sich endlich in das schönste rothe Bleioxyd.

Lampadius Sammlung praktisch. chem. Abhandl. B. II. S. 233.

§. 2816.

Nach meinen Versuchen enthalten 100 Theile des frischbereiteten rothen Bleioxydes 11,513 Theile Sauerstoff, welches auch ziemlich mit Lampadius Angabe übereinstimmt, von der Wieglebschen aber sehr abweicht. Wenn man das rothe Bleioxyd an der Luft liegen läßt, so zieht es leicht Feuchtigkeiten an, durch die sein absolutes Gewicht auch vermehrt wird. Die Farbe dieses Oxydes ist hellroth, und zieht sich in's Gelbe, vorzüglich wenn es trocken auf ein Papier gestrichen wird. Im Feuer verwandelt es sich wieder in halbverglastes Bleioxyd, und in gelbes Bleioxyd, und endlich kommt es ganz in Fluß. Erhitzt man das rothe Bleioxyd in einer Retorte, die mit dem pneumatischen

Apparate verbunden ist, so entwickelt sich daraus wieder Sauerstoffgas in dem Maße, wie die rothe Farbe verschwindet, und das Oxyd zu einem unvollkommenen wird. Endlich fließt es zu einem durchsichtigen Glase, welches aber nun keinen Sauerstoff mehr von sich giebt. Zu dieser Desoxydation des vollkommenen Bleioxydes gehört immer Glühfeuer.

§. 2817.

Wenn man frisch bereitetes rothes Bleioxyd zu dem vorigen Versuche anwendet, so erhält man ein sehr reines Sauerstoffgas, allein das Bleioxyd, das schon einige Zeit an der Luft gelegen hat, enthält mehrentheils etwas Kohlenstoffsäure, und liefert es deshalb nicht rein.

§. 2818.

Man hat das rothe Bleioxyd gewöhnlich als das vollkommenste Bleioxyd angesehen, auch ist es dasselbe unter den bis jetzt angeführten Oxyden; allein wir werden nachher noch ein vollkommeneres Bleioxyd kennen lernen, das eine braune Farbe besitzt, und noch mehr Oxygen enthält, als das rothe Oxyd. Dieses braune Oxyd kann auf verschiedene Art aus dem rothen Oxyde erhalten werden.

§. 2819.

Sowohl das rothe, als auch das gelbe Bleioxyd und das halbverglaste verwandeln sich im Glühfeuer in

ein sehr durchsichtiges, dünnflüssiges, honiggelbes Glas, das man Bleiglas oder besser verglastes Bleioxyd (*Oxide de plombe vitreux.* Oxydum plumbi vitreum) nennt, das ein großes specifisches Gewicht besitzt, in der Hitze alle Erden und Metalloxyde leicht auflößt, und wegen seiner Dünnflüßigkeit die irrdenen Schmelzgefäße durchdringt. Um ihm mehr Konsistenz zu geben, oder seine auflösende Kräfte etwas abzustumpfen, versetzt man es gewöhnlich mit etwas Kieselerde. Man vermengt zu dem Ende drei Theile rothes Bleioxyd mit einem Theile fein gepülverten Kiesel, und bringt das Gemenge in einen sehr geräumigen Tiegel, der mit einem Deckel bedeckt wird. Man vermehrt das Feuer allmählig bis zum Glühen, wobei die Mischung erst aufsteigt, und wenn alles recht ruhig fließt, so gießt man das erhaltene Glas auf eine metallene Platte aus. Bei diesem Schmelzen entbindet sich wahrscheinlich ein Gas, welches noch nicht näher untersucht ist, und woran die Kieselerde Theil zu haben scheint, denn die Mischung steigt nicht so sehr auf, und macht weniger Geräusch, wenn keine Kieselerde zugesetzt wird.

Das Bleiglas macht auf dem Töpferzeuge die Basis der gemeinen Glasur aus, und da es auch dem gemeinen Glase eine größere Dichtigkeit und Leichtflüssigkeit und das Vermögen ertheilt, die Lichtstrahlen stärker zu brechen, so setzt man es demselben zu, wenn man Flinntglas machen will. Auch zu den Gemengen, die man zu gefärbten Glasflüssen, künstl. Edelsteinen, schmilzt, kömmt Bleiglas.

§. 2820.

Das Bleiglas bleibt an der Luft trocken, wird zwar mit der Zeit etwas unscheinbar, erleidet aber sonst keine Veränderung weiter. Alle andere Bleioxyde hingegen saugen durch Liegen an der Luft nicht nur Wasser, sondern auch Kohlenstoffsäure ein.

§. 2821.

Alle Bleioxyde lassen sich sehr leicht wieder vollkommen desoxydiren und in reines metallisches Blei verwandeln, wenn man sie mit kohlenstoffhaltigen Substanzen in bedeckten Gefäßen schmelzt, und es gehört dazu gar kein heftiger Feuergrad, auch hat man nicht nöthig, besondere Flüsse zuzusetzen, um das Schmelzen zu erleichtern.

Blei und Säuren.

§. 2822.

Die Schwefelsäure wirkt im verdünnten Zustande nicht auf das metallische Blei, und auch im konzentrirten Zustande nur in der Hitze, und wenn das Blei recht fein zertheilt ist. Es entwickelt sich dabei, wie gewöhnlich, schwefligtsaures Gas, und das Blei verwandelt sich in eine weiße Masse, die schwefelsaures Blei (*Sulfate de plomb.* Plumbum sulphuricum)

genannt wird. Diese löset sich nur in sehr geringer Menge im Wasser, und schießt daraus bei dem Erkalten in zarten nadelförmigen Krystallen an. Wenn dieses Salz viele freie Schwefelsäure enthält, so ist es löslicher im Wasser, allein die entstandenen Krystallen schmecken dann auch mehr sauer und scharf. Sonst ist das reine schwefelsaure Blei geschmacklos.

§. 2823.

Da das schwefelsaure Blei eine weiße Farbe besitzt, so kann man es leicht mit dem nachher anzuführenden kohlenstoffsauren Blei verwechseln; allein durch seine Unauflöslichkeit im heißen destillirten Essig läßt es sich doch davon unterscheiden. Nach Wenzel besteht das durch gelindes Glühen seines Wassers beraubte schwefelsaure Blei aus 0,697 Blei und 0,303 Schwefelsäure, es ist hierbei aber nicht auf das Verhältniß des Sauerstoffs Rücksicht genommen worden. Nach Fourcroy enthält das Bleioxyd im schwefelsauren Blei 0,07 Sauerstoff; und hundert und zwei und vierzig Theile schwefelsaures Blei sollen hundert Theile Blei enthalten. Vor dem Löthrohre, oder überhaupt mit Kohlenpulver vermengt, fließt das schwefelsaure Blei sehr leicht, und wird dabei zersetzt, außerdem aber kann es eine ziemliche Glühhitze vertragen.

§. 2824.

Die Bleioxyde verbinden sich weit leichter mit der Schwefelsäure, als das metallische Blei. — Alle

Alkalien und mehrere Erden zersetzen das schwefelsaure Blei, und schlagen aus seiner Lösung im Wasser das Bleioxyd nieder, welches mit oder ohne Kohlenstoffsäure verbunden ist, je nachdem die Alkalien und Erden rein, oder mit Kohlenstoffsäure verbunden sind.

§. 2825.

Die schwefligte Säure wirkt durchaus gar nicht auf das metallische Blei, allein, nach Fourcroy und Vauquelin, geht sie mit den Bleioxyden eine Verbindung ein, wenn diese nicht zu sehr oxydirt sind, und giebt damit ein schwefligtsaures Blei (*Sulfite de plomb.* Plumbum sulphurosum.) Wenn man aber das rothe Bleioxyd mit schwefligter Säure in Verbindung bringt, so verliehrt sie augenblicklich ihren Geruch, die rothe Farbe des Oxyds verwandelt sich in eine weiße, indem es sich in schwefelsaures Blei verwandelt, das mit schwefelsaurem Blei gemischt ist. Das reine schwefligtsaure Blei erhält man nur, wenn man das durch Alkalien aus dem schwefelsauren oder salpetersauren Blei niedergeschlagene Bleioxyd mit der schwefligten Säure in Verbindung bringt. Das auf diese Art entstandene schwefligtsaure Blei ist weiß und unschmackhaft, und im Wasser nicht löslich. Vor dem Löthrohre auf der Kohle schmelzt es, und verbreitet eine leichte Flamme um sich, und nach dem Erkalten hat es eine blaßgelbe Farbe angenommen. Wenn man es längere Zeit erhitzt, so blähet es sich auf, und

das Metall wird wieder hergestellt. In verschlossenen Gefäßen destillirt gibt es Wasser, schwefligte Säure, Schwefel, und hinterläßt ein gelb grünliches Schwefelblei. Die Schwefelsäure und die Salzsäure entwickeln daraus die schweflichte Säure, aber die Salpetersäure zersetzt es nicht; im Gegentheil bringt die schwefligte Säure in dem Salpetersauren Blei einen Niederschlag hervor; die Salpetersäure verwandelt indessen das schwefligtsaure Blei in schwefelsaures Blei, und entweicht in rothen Dämpfen, wenn sie damit erhitzt wird. Die Alkalien zersetzen dieses Salz.

Fourcroy und *Vauquelin* a. a. O.

§. 2826.

Die Salpetersäure wirkt sehr heftig auf das metallische Blei, wenn sie aber sehr konzentrirt ist, so oxydirt sie dasselbe stark, wird daher selbst sehr zersetzt, und es erfolgt nur eine geringe Auflösung, oder es bleibt vielmehr blos ein weißes Bleioxyd, mit etwas Salpetersäure verbunden, im trocknen Zustande zurück. Die mit destillirtem Wasser verdünnte Salpetersäure löset hingegen schon in der Kälte das Blei vollkommen auf, und giebt damit eine farbelose wasserhelle Flüssigkeit, die sich mit destillirtem Wasser verdünnen läßt, ohne getrübt zu werden, und die einen süßlich herben metallischen Geschmack besitzt, und innerlich, wie alle Bleimittel, in kleiner Dosis genommen, als ein langsames Gift wirkt. Während dieser Auflösung scheidet

sich gewöhnlich etwas graues Pulver ab, das Groß e für Quecksilber hielt, das aber nichts anders als etwas Schwefelblei ist.

§. 2827.

Durch gelindes Verdunsten und Erkalten schießt aus dieser Auflösung das salpetersaure Blei (*Nitrate de plomb.* Plumbum nitricum) in Krystallen an, die, nach Guyton, weiße dreiseitige Tafeln vorstellen, deren Ecken abgestumpft sind, bei'm unmerklichen Abdunsten aber, nach Rouelle, abgestumpfte, pyramidalische Krystalle bilden, deren abwechselnde Seitenflächen breiter sind, als die übrigen. Dieses Salz ist fest, schwer, an der Luft beständig, und braucht zu seiner Lösung 7,5 Theile siedendes destillirtes Wasser.

§. 2828.

Im Feuer wird das salpetersaure Blei zerstöhrt. Wenn man es in verschlossenen, mit dem pneumatischen Apparate verbundenen Gefäßen einer Destillation unterwirft, so erhält man viel Sauerstoffgas, Salpetergas, dann Stickstoffgas, und das Bleioxyd verglaßt sich. Auf glühenden Kohlen detonirt das Salz mit einem sehr starken Geräusche, weshalb man es auch Knallblei genannt hat, und es bleibt ein gelbes oder rothes Bleioxyd zurück, das in stärkerer Hitze auf der Kohle zu einem Bleikorne fließt. Sonst detonirt, nach van

Mons, das salpetersaure Blei auch, wenn es mit etwas Phosphor auf einen Ambos gelegt, und mit dem Hammer geschlagen wird.

Van Mons in den annal. de chem. T. XXVII. S. 79.

§. 2829.

Auch die Bleioxyde werden von der Salpetersäure sehr leicht aufgelößt, und geben damit ein wahres salpetersaures Blei; indessen äußern sich doch dabei verschiedene Erscheinungen, wie Proust und Vauquelin bemerken. Das gelbe Bleioxyd, und das durch reine Alkalien aus der Salpetersäure niedergeschlagene Bleioxyd lösen sich in der Salpetersäure ganz ruhig, ohne Rückstand, und ohne Veränderung ihrer Natur auf: ganz anders aber verhält sich das rothe Bleioxyd, wie auch schon Scheele und Priestley bemerkten. Wenn man nehmlich das rothe Bleioxyd in mäßig starke Salpetersäure trägt, so fängt es an weiß zu werden, und lößt sich in Menge auf, dabei aber sondert sich ein braunes Pulver ab, das sich in der Säure nicht löset. Wenn man dieses Pulver gut ausgewaschen, im Filtro gesammelt und getrocknet hat, so besitzt es eine fast schwarze Farbe, und beträgt beinahe 0,15 des angewandten rothen Oxydes. Dieses schwarzbraune Pulver ist nichts anders, als ein sehr vollkommenes Bleioxyd, das vollkommenste aller bis jetzt bekannten Bleioxyde, denn es enthält noch mehr Sauerstoff, als das rothe Bleioxyd. Zum Unterschiede von jenen wollen wir

es

es braunes Bleioxyd (*Oxide de plomb brun.* Oxydum plumbi fuscum) nennen. Nach Vauquelin entsteht dieses braune Bleioxyd auf folgende Art. Ohngefähr $\frac{6}{7}$ des rothen Bleioxydes werden von der Salpetersäure aufgelößt, aber nur in einem Zustande der Oxydation von 0 09 Sauerstoff, während sich also die $\frac{6}{7}$ des rothen Bleioxyds lösen, scheidet sich der Ueberschuß von Sauerstoff ab, der sich nun mit dem noch übrigen $\frac{1}{7}$ rothen Bleioxyd verbindet, es überoxydirt, und unauflöslich in der Säure macht, oder in Baume's Bleioxyd verwandelt. Während also ein Theil des rothen Bleioxyds etwas Sauerstoff verliehrt, und in eine niedere Stufe der Oxydation zurücktritt, wird der Sauerstoffgehalt des andern vermehrt. Man sieht hieraus leicht ein, warum das gelbe Oxyd bei der Auflösung in Salpetersäure kein braunes Bleioxyd absetzt.

Scheele a. a. O. Priestley Vers. und Beob. über verschiedene Gattungen der Luft. Th. II. S. 215. und derselbe in seinen Versuch. und Beobacht. über verschiedene Theile der Naturlehre. B. I. S. 34. *Proust* in den *Annal. de chim.* Tom. XXIII. S. 85. ff. übers. in Trommsdorffs Journal der Pharmacie. B. VI. St. 1. S. 226. ff. Extrait des experiénces du cit. *Vauquelin* sur les Oxides de plomb, et specialement sur l'Oxide brun, ou sur oxigéné de ce métal; in dem *Journ. de la Soc. des pharmac.* III. Année. No III. S. 417. ff. übers. in Tromms-

Dorffs Journ. der Pharm. B.VIII. St.2. S. 142. ff.

§. 2830.

Das braune Bleioxyd besitzt sehr ausgezeichnete Eigenschaften, durch die es sich sehr leicht von den andern Bleioxyden unterscheiden läßt. Es ist dunkelbraun, sammtartig glänzend, wird vor dem Löthrohre gelb, und desoxydirt sich auf der Kohle mit Aufwallen. In einer Retorte dem Feuer ausgesetzt, giebt es ein sehr reines Sauerstoffgas, und fließet endlich zu einem grünlichgelben verglasten Bleioxyde. Mit Schwefelsäure destillirt, entwickelt es ebenfalls Sauerstoffgas. In der Salpetersäure löset es sich nicht, sie müßte denn mit vieler unvollkommenen Salpetersäure verbunden seyn. Setzt man einen wasserstoff- und kohlenstoffhaltigen Körper hinzu, z. B. Zucker oder Honig, so erfolgt die Auflösung in der Salpetersäure. Das Ammoniak wird in der Wärme durch dieses Oxyd schnell zerlegt, ein Theil seines Sauerstoffs verbindet sich mit dem Wasserstoffe des Ammoniaks zu Wasser, ein anderer Theil verbindet sich mit dem Stickstoffe und bildet Salpetersäure, so daß man nach beendigter Arbeit eine Auflösung von salpetersaurem Blei findet. Reibt man Schwefel mit dem braunen Bleioxyde zusammen, so entzündet er sich schnell mit Flamme, was bei keinem andern Bleioxyde statt findet. Bei dieser

Verbrennung entsteht allemahl ein sehr lebhaftes Licht, allein nie eine Detonation, selbst dann nicht, wenn man das Gemenge heftig auf den Ambos mit dem Hammer schlägt. Die Kohle entzündet sich aber bei'm Reiben mit dem braunen Bleioxyde keineswegs, im Gegentheil scheint sie vielmehr die Entzündung des Schwefels zu verzögern.

§. 2831.

Wenn das braune Oxyd bis zum Glühen erhitzt, und dann mit Salpetersäure digerirt wird, so löst es sich in Salpetersäure auf, weil unter dem Glühen ein Theil Sauerstoff entwichen ist. Die Alkalien und Erden zersetzen das salpetersaure Blei, und schlagen ein weißes Bleioxyd daraus nieder, das von entzündlichen Dünsten leicht anläuft, und eine bräunliche Farbe annimmt. Bergman sagt: daß der mit ätzendem Kali aus dem salpetersauren Blei gefällte Niederschlag 16 Procent Zuwachs erhalte, nachdem er vollkommen ausgewaschen und getrocknet sey, was mit Vauquelins Versuchen nicht gut übereinstimmt.

§. 2832.

Die Schwefelsäure ist dem Bleioxyde näher verwandt, als die Salpetersäure, denn sie schlägt aus der Lösung des salpetersauren Bleis ein weißes Pulver nieder, das schwefelsaures Blei ist. Auf diese Art läßt sich nun am leichtesten und vollständigsten ein schwefel-

saures Blei bereiten; aber nicht nur die reine Schwefelsäure, sondern alle im Wasser lösliche schwefelsaure Salze zersetzen das salpetersaure Blei durch doppelte Wahlverwandschaft, deshalb trübt sich auch die Lösung des salpetersauren Bleies durch Brunnenwasser, weil dasselbe selten frei von schwefelsauren Salzen ist, oder doch in Kohlenstoffsäure gelöste Erden enthält.

§. 2833.

Die Phosphorsäure wirkt nur sehr langsam auf das metallische Blei, und verwandelt es allmählig in phosphorsaures Blei (*Phosphate de plomb*. Plumbum phosphoricum), das ein weißes, in Wasser kaum lösliches Pulver darstellt. Die phosphorsauren Alkalien schlagen aus der Lösung des salpetersauren Bleies durch doppelte Wahlverwandschaft ein phosphorsaures Blei nieder, und auf diese Art läßt es sich am leichtesten darstellen. Durch einen Ueberschuß von Phosphorsäure wird das phosphorsaure Blei leichter im Wasser löslich, auch wird es durch Salpetersäure in der Wärme gelöst, wenn sie nicht zu wässerig ist, und aus dieser Lösung schlägt die Schwefelsäure schwefelsaures Blei nieder. Für sich allein ist das phosphorsaure Blei im Feuer schmelzbar, und bildet bei dem Erkalten regelmäßige Vielecke. Wenn man es mit Kohlenpulver in verschlossenen Gefäßen glühet, so erhält man Phosphor, und in der Retorte findet man wieder metallisches Blei; es gehört aber zur vollkom-

menen Zersetzung des phosphorsauren Bleies eine starke Hitze. Die Alkalien und Erden zersetzen das phosphorsaure Blei ebenfalls, und scheiden daraus ein weißes Bleioxyd ab.

§. 2834.

Auf trocknem Wege läßt sich die Phosphorsäure mit den Bleioxyden leicht zusammen schmelzen und giebt damit glasähnliche Massen. — Die Wirkung der phosphorigten Säure auf das metallische Blei und die Bleioxyde ist unbekannt, und ein phosphorigtes Blei (*Phosphite de plomb* Plumbum phosphorosum) hat man noch nicht dargestellt.

§. 2835.

Die Arseniksäure greift, nach Scheele, das metallische Blei auf nassem Wege an, es wird anfangs schwarz, bei der fortgesetzten Digestion aber mit einem weißgraulichen Pulver bedeckt, das mit ein wenig arsenigter Säure vermengt ist, die man durch gelindes Feuer davon verjagen kann. Die flüssige Arseniksäure enthält hierbei kein Blei aufgelöst. Wenn man hingegen zwei Theile dickflüssige, oder noch besser trockne Arseniksäure mit einem Theile gekörnten oder gefeilten Bleis eindickt, und in verschlossenen Gefäßen stark erhitzt, so steigt etwas arsenigte Säure auf, und es bleibt ein milchfarbenes Glas zurück, welches das arseniksaure Blei (*Arseniate de plombe.* Plumbum arsenici-

cum) ist, und aus welchem man durch Kochen mit destillirtem Wasser die überflüssige Arseniksäure scheiden kann.

§. 2836.

Weit leichter kann das arseniksaure Blei durch doppelte Wahlverwandschaft erhalten werden, wenn man in die Auflösung des Bleies in irgend einer Säure ein im Wasser gelöstes arseniksaures alkalisches Salz tröpfelt. Das entstandene arseniksaure Blei fällt als ein weißes Pulver nieder. Aus dem salpetersauren Blei schlägt auch die reine Arseniksäure ein arseniksaures Blei nieder, und ist also dem Bleioxyde näher verwandt, als die Salpetersäure.

§. 2837.

Auf die Zerlegung der Bleisalze durch arseniksaure Salze gründet sich die Richtersche Methode, eine reine Arseniksäure zu gewinnen. Man verfertiget sich erst ein arseniksaures Kali, indem man salpetersaures Kali und arsenigte Säure in einer Retorte mit einander glühet (§. 1143.), löset dieses in Wasser auf, und tröpfelt nun so lange die Lösung eines Bleisalzes, wozu Richter das essigsaure Blei empfielt, hinein, bis kein weißer Niederschlag mehr erfolgt. Dieser Niederschlag, der arseniksaures Blei ist, wird im Filtro gesammelt, ausgewaschen und mit dem dritten Theile des verbrauchten essigsauren Bleies konzentrirter Schwe-

felsäure, die mit Wasser verdünnt worden ist, zusammengerieben, und dann noch einige Zeit in Digestion gesetzt, und die Flüssigkeit oft umgerührt. Man läßt dann das entstandene schwefelsaure Blei sich setzen, gießt die darüberstehende Flüssigkeit, die die Arsenicksäure enthält, ab, und raucht sie in einem Kolben zur Trockne ab, und befreiet sie durch mäßiges Glühen von der anhängenden Schwefelsäure.

Richter in der unter §. 314. angef. Abhandl.

§. 2838.

Die arsenigte Säure wirkt auf nassem Wege nicht auf das metallische Blei, allein sie schlägt es aus der Auflösung in Schwefelsäure und Salpetersäure, als ein weißes Pulver, nieder, das arsenicksaures Blei (*Arſenite de plomb.* Plumbum arſenicoſum) ist. Läßt man die Lösung des salpetersauren Bleies mit trockner gepulverter arsenigter Säure sieden, so entwickelt sich zuletzt vieles Salpetergas, und es fällt ein weißes Pulver nieder, das aber nicht arsenigtsaures, sondern arsenicksaurs Blei ist.

§. 2839.

Die Molybdänsäure schlägt, nach Scheele, das salpetersaure Blei nieder; der Niederschlag ist molybdänsaures Blei, (*Molybdate de plomb.* Plumbum molybdaenicum). Ich habe dieses Salz erhalten,

als ich eine Lösung des molybdänsauren Kali in salpetersaures Blei tröpfelte. Der Niederschlag besitzt eine graulich-weiße Farbe, löset sich in kochendem Wasser nicht. Von der Salpetersäure wird es aufgelöst, und Salzsäure schlägt aus dieser Auflösung salzsaures Blei nieder. Durch ätzende kohlenstoffsaure Alkalien wird es vollkommen zersetzt. Auch das wolframsaure Blei (*Tunstate de plombe.* Plumbum Wolframicum) ist noch unbekannt.

Das molybdänsaure Bley findet sich natürlich vor.

§. 2840.

Die Chromiumsäure verbindet sich mit dem Bleioxyde zu einem gelbrothen Salze. Man erhält dieses chromiumsaure Blei, wenn man in salpetersaures Blei chromiumsaures Kali tröpfelt. Der entstandene Niederschlag besitzt eine schöne dunkelgelbe Farbe, die an der Luft allmählig orangefarben wird. In der Natur findet man das chromiumsaure Blei (*Chromiate de plomb.* Plumbum chromicum) im krystallisirten Zustande, und es kömmt unter dem Namen rothes sibirisches Bleierz vor.

Vauquelin in der §. 327. angef. Abhandlung. Trommsdorff in seinem Journale der Pharmacie. B. VII. St. 2. S. 83. f. Richter über die neuern Gegenstände der Chem. St. X. S. 30. ff.

§. 2841.

Das chromiumsaure Blei ist im Wasser nicht lösbar, das durch Kunst bereitete kann daher auch nicht in krystallinischer Gestalt dargestellt werden. Die Salpetersäure zersetzt das chromiumsaure Blei, aber die vollkommene Zersetzung hält schwer. Auch die Salzsäure zersetzt dieses metallische Salz, aber die vollkommene Zersetzung ist ebenfalls mit vielen Schwierigkeiten verbunden.

§. 2842.

Die Kohlenstoffsäure geht mit dem Bleioxyd eine Verbindung ein, die ein weißes, im Wasser nicht lösbares kohlenstoffsaures Blei (*Carbonate de plomb.* Plumbum carbonicum) ist. Am leichtesten läßt sich das kohlenstoffsaure Blei erhalten, wenn man die Lösung irgend eines Bleisalzes durch eine Lösung von kohlenstoffsaurem Kali oder Natrum zersetzt. Es löset sich in andern Säuren wieder mit Brausen auf, indem die Kohlenstoffsäure entweicht. Auch im Feuer entweicht die Kohlenstoffsäure, und man erhält, nachdem man dieses Salz längere oder kürzere Zeit im Feuer läßt, bald ein gelbes, bald ein halbverglastes, bald ein ganz verglastes Bleioxyd. In gelindem Feuer verwandelt es sich, nach Leonhardi, leicht in rothes Bleioxyd. Sonst ist die Verwandschaft oder Kohlenstoffsäure zum Bleioxyde sehr stark, denn, nach Bergmann, scheidet fei-

sches Bleioxyd selbst einen Theil der Kohlenstoffsäure aus den Alkalien ab.

§. 2843.

Das kohlenstoffsaure Blei kann man auch erhalten, wenn man metallisches Blei den Dämpfen der Essigsäure aussetzt. Die Essigsäure verschwindet dabei ganz und erleidet ohne Zweifel eine Zerlegung. Wahrscheinlich verbindet sich ein Theil des Sauerstoffs der Essigsäure mit dem metallischen Blei zu Bleioxyde, ein anderer Theil des Sauerstoffs bildet mit dem Kohlenstoff Kohlenstoffsäure, die vom Bleioxyde absorbirt wird, und der Wasserstoff entweicht.

Die Gewinnung dieses kohlenstoffsauren Bleies wird fabrikmäßig betrieben, wie wir in der angewandten Chemie sehen werden; es kömmt im Handel unter dem Namen Bleiweiß vor, und ist bald mehr bald weniger rein, oft mit Kreide und Alabaster (schwefelsaurem Kalk) versetzt.

§. 2844.

Wenn man aber die Essigsäure nicht in Dampfgestalt, sondern als tropfbare Flüssigkeit auf das metallische Blei wirken läßt, so löset sie dasselbe auf, wiewohl sehr langsam; die Bleioxyde hingegen, sowohl die vollkommenen als unvollkommenen, werden von der Essigsäure sehr leicht und reichlich aufgelöst, selbst wenn die Säure sehr verdünnt ist; so lösen sie sich z. B. in schwachen destillirten Essig auf. Die Auflösung ist helle und farbenlos, wenn die Essigsäure rein war, schmeckt

sehr süß und hintennach herbe, und schießt bei dem Verdunsten in glänzenden nadelförmigen Krystallen an, die sich durch einander kreuzen; bei dem sehr langsamen Verdunsten erhält man vierseitige, schief winklichte, gleichseitige Säulen. Dies essigsaure Blei (*Acetite de plomb.* Plumbum aceticum) verwittert etwas in der Luft.

Im Handel kömmt das essigsaure Blei unter dem Namen Bleizucker vor, wozu sein süßer Geschmack die Veranlassung gegeben hat. Man bereitet es häufig im Großen, vorzüglich in Holland und England, indem man gepülvertes, kohlenstoffsaures Blei (Bleiweiß) in destillirten Essig auflöst und die Auflösung in bleiernen Kesseln verdunstet und krystallisirt. Man nimmt zur Auflösung nicht Weinessig, sondern destillirten Bieressig, oder einen Essig, den man aus allerhand Abgängen in den Zuckersiedereien u. s. w. gewinnt. Dieser Bleizucker ist nur selten ganz reines essigsaures Blei.

§. 2845.

Das essigsaure Blei löset sich, wenn es frisch bereitet ist, in reinem destillirten Wasser vollkommen und leicht, und erfordert davon in einer Temperatur von 100° Fahrenh. nicht mehr als gleiche Theile. Wenn es aber alt ist, und lange an der Luft gelegen hat, so löset es sich nicht mehr vollkommen, sondern setzt etwas Bleioxyd als ein weißes Pulver ab. Auch der Alkohol löset das essigsaure Blei, und bei einer Temperatur von 113° Fahrenh nimmt er davon fast sein gleiches Gewicht in sich. Diese Lösungen sind klar und unge-

färbt, und verändern den Violensaft nicht. Im Feuer wird das essigsaure Blei zerlegt, und man erhält dabei, wenn man die Destillation in verschlossenen Gefäßen anstellt, etwas konzentrirte Essigsäure, allein die mehrste Säure wird doch zerstöhrt, und in Wasserstoffgas und Kohlenstoffsäure verwandelt. In der Retorte bleibt ein kohliger Rückstand, wenn die Hitze nicht stark genug war, der sich, nach Proust, an der Luft von selbst entzündet. Hat man hinlänglich starkes Feuer gegeben, so findet man im Rückstande wieder metallisches Blei.

§. 2846.

Die Schwefelsäure zersetzt das essigsaure Blei, und entbindet daraus die Essigsäure. Man bedienet sich daher wirklich mit Nutzen des essigsauren Bleies, um daraus die konzentrirte Essigsäure zu gewinnen. Ich pflege dabei auf folgende Art zu verfahren: hundert Gran essigsaures Blei löse ich in 500 Theilen destillirten Wasser auf, und setze zu dieser Lösung tropfenweise so lange konzentrirte reine Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und merke das Gewicht der verbrauchten Schwefelsäure genau an; hierdurch erfahre ich, wie viel von der Schwefelsäure zur Zerlegung des essigsauren Bleies nöthig ist. Eine beliebige Menge zerriebenes, trocknes, essigsaures Blei bringe ich nun in eine Retorte, gieße die nöthige Menge konzentrirte Schwefelsäre hinzu, und destillire die Flüssigkeit zur

Trockne. Die erhaltene sehr konzentrirte Essigsäure enthält mehrentheils etwas schwefligte Säure, selbst wenn man reine Schwefelsäure zur Zerlegung des Bleisalzes angewendet hat, und um diese abzuscheiden, gieße ich die erhaltene Säure über etwas schwarzes Magnesiumoxyd, und lasse sie damit in einem verstopften Glase mehrere Tage stehen, unter welcher Zeit die Flüssigkeit oft umgeschüttelt wird. Die schweflichte Säure wird hierdurch in Schwefelsäure verwandelt, und wenn man nun die Essigsäure über etwas weniges trocknes, essigsaures Kali von neuem destillirt, so erhält man eine reine konzentrirte Essigsäure.

§. 2847.

Nicht blos die reine Schwefelsäure, sondern auch alle schwefelsaure, alkalische und erdige Salze zersetzen das essigsaure Blei durch doppelte Wahlverwandtschaft, und scheiden ein schwefelsaures Blei daraus ab. Auch die Salpetersäure, Phosphorsäure, Arseniksäure und fast alle andere Säuren zersetzen das essigsaure Blei. Wenn man das essigsaure Blei in einer großen Menge destillirten Wasser gelöst hat, und kohlenstoffsaures Gas hineinströmen läßt, so scheidet sich selbst etwas kohlenstoffsaures Blei, aber nur in sehr geringer Menge ab.

§. 2848.

Alle Alkalien und die Erden zersetzen sowohl im reinen Zustande, als auch, wenn sie mit Kohlenstoffsäure

verbunden sind, das essigsaure Blei, und bringen einen weißen Niederschlag damit hervor, der im ersten Falle weißes Bleioxyd, im zweiten aber kohlenstoffsaures Blei ist.

§. 2849.

Da das gemeine Wasser immer kohlenstoffsaure Alkalien oder Erden, oder schwefelsaure Salze, oder salzsaure Salze (auch diese zersetzen das essigsaure Blei) enthält, so taugt es nicht zur Lösung des essigsauren Bleies, weil es dasselbe mehr oder weniger zersetzt, und damit keine helle Flüssigkeit giebt.

§. 2850.

Die Sauerkleesäure wirkt nicht auf das metallische Blei, aber mit den Bleioxyden verbindet sie sich leicht, und stellt ein sauerkleesaures Blei (*Oxalate de plomb.* Plumbum oxalicum) dar, das kaum im Wasser löslich ist, außer bei einem Ueberschusse von Sauerkleesäure, in kleinen nadelförmigen Krystallen anschießt, die an der Luft beständig sind, sich nicht im Alkohol lösen, und im Feuer zerstöhrt werden, und metallisches Blei hinterlassen. Aus der Salpetersäure, und der Essigsäure schlägt die Sauerkleesäure das Bleioxyd nieder, nicht aber aus der Schwefelsäure, sondern diese zersetzt vielmehr das sauerkleesaure Blei. Hierauf gründet sich die oben (§. 1279) angeführte Bereitung der reinen Sauerkleesäure.

§. 2851.

Das korksaure Blei (*Suberate de plomb.* Plumbum subericum) ist noch nicht näher bekannt; nach Lagrange wird es durch die Sauerkleesäure, also wohl auch durch die Schwefelsäure zerlegt.

§. 2852.

Die Aepfelsäure wirkt sehr wenig auf das metallische Blei, allein mit den Bleioxyden giebt sie ein sehr schwerlösliches Salz. Dieses äpfelsaure Blei (*Malate de plomb.* Plumbum malicum) kann man erhalten, wenn man äpfelsaure Alkalien oder Erden, die in Wasser gelöst sind, in salpetersaures oder essigsaures Blei tröpfelt. Das äpfelsaure Blei wird durch Schwefelsäure zerlegt, und die Essigsäure ausgeschieden. Auf diese Art läßt sich eine reine Aepfelsäure darstellen. Im Feuer wird das äpfelsaure Blei zerlegt.

§. 2853.

Auch die Citronensäure wirkt nur sehr langsam auf das metallische Blei, aber mit dem oxydirten verbindet sie sich ebenfalls leicht, und stellt auch ein im Wasser schwerlösliches Salz dar. Dieses citronensaure Blei (*Citrate de plomb.* Plumbum citricum) kann man erhalten, wenn man salpetersaures Blei mit Citronensäure versetzt.

§. 2854.

Die Weinsteinsäure wirkt auf nassem Wege und bei'm Kochen nur schwach auf das metallische Blei, die Bleioxyde löset sie aber, und giebt damit eine schwerlösliche Verbindung, die ein weinsteinsaures Blei (*Tartrite de plomb.* Plumbum tartaricum) darstellt. Im Feuer wird dieses Salz zersetzt, und das Blei durch den Kohlenstoff der Weinsteinsäure wieder in metallischen Zustand versetzt. Aus dem salpetersauren Blei schlägt die Weinsteinsäure dieses Salz nieder, aber in einem Uebermaaße von Salpetersäure löset sich das weinsteinsaure Blei wieder auf. Die Schwefelsäure zersetzt das weinsteinsaure Blei.

§. 2855.

Die Galläpfeltinktur schlägt das salpetersaure Blei mit weißer Farbe nieder, der Niederschlag ist aber kein reines gallussaures Blei (*Gallate de plomb.* Plumbum gallaceum), sondern enthält auch noch Adstringens. Das Verhalten der reinen Gallussäure zum Blei verdient erst noch eine nähere Untersuchung.

§. 2856.

Die Benzoesäure kann das metallische Blei auf nassem Wege nicht in bedeutender Menge auflösen, auf das oxydirte aber wirkt sie, nach meinen Versuchen, sehr

leicht, und giebt damit eine süßlich schmeckende Auflösung, aus der sich das benzoesaure Blei (*Benzoate de plomb.* Plumbum benzoicum), als ein lockeres, blättrigtes, glänzendes Salz krystallisirt, das an der Luft beständig bleibt, und sich im Wasser und im Alkohol leicht löset.

Trommsdorff a. a. O. S. 176. f.

§. 2857.

Die Börnsteinsäure oxydirt auf nassem Wege das Blei, und stellt damit ein weißes Pulver dar, das aber nicht, wie man sonst glaubte, ein reines Bleioxyd, sondern wirklich ein börnsteinsaures Blei (*Succinate de plomb.* Plumbum ſuccinicum) ist. Leichter erhält man dieses Salz, wenn man Börnsteinsäure mit weißem Bleioxyde und vielem Wasser kocht. Aus der Flüssigkeit schießt bei dem Erkalten das Salz in zarten blättrigen Krystallen von unbestimmter Form an. Sie lösen sich schwer im Wasser, leichter aber in der Salpetersäure und werden im Feuer zerstöhrt. Aus dem salpetersauren Blei schlägt die Börnsteinsäure nichts nieder.

Wenzel von der Verwandtsch. S. 241.

§. 2858.

Das milchzuckersaure Blei (*Sacholate de plomb.* Plumbum ſacholacticum) ist zur Zeit nur

problematisch bekannt. — Die Ameisensäure wirkt auch auf das metallische Blei, aber nur langsam, das rothe Bleioxyd hingegen löset sich leicht und ohne Beihülfe der Wärme in der Ameisensäure auf. Das ameisensaure Blei (*Formiate de plomb*. Plumbum formicicum) schießt in prismatischen Krystallen an, die süßlicht zusammenziehend schmecken, und sich in 36 Theilen destillirtem Wasser lösen. Bei der trocknen Destillation dieses Salzes wird die Ameisensäure zerlegt, und es bleibt metallisches Blei im Rückstande.

Arvidson a. a. O. S. 12.

§. 2859.

Die Fettsäure wirkt, nach Hrn. von Crell, nur schwach auf das metallische Blei, allein das rothe Bleioxyd löset sich in dieser Säure vollkommen auf; ehe die Auflösung erfolgt, verändert sich erstlich die rothe Farbe des Bleioxydes in eine weiße. Die Auflösung besitzt einen süßlichen Geschmack und gibt bei'm Abrauchen nadelförmige Krystalle. Aus der Salpetersäure schlägt die Fettsäure auch ein fettsaures Blei (*Sebate de plomb*. Plumbum sebacicum) nieder.

v. Crell's chem. Journ. Th. II. S. 127. Th. IV. S. 65.

§. 2860.

Das blausaure Kali schlägt das Blei aus seinen Auflösungen in den Säuren als ein weißes Pulver nie-

der, und der Niederschlag verschwindet wieder, wenn blausaures Kali imUebermaaße hinzugesetzt wird. Diese Auflösung enthält das blausaure Blei (*Prussiate de plomb.* Plumbum borussicum) und besitzt eine bräunliche Farbe. — Das blasensteinsaure oder urinsaure Blei (*Urate de plomb.* Plumbum uricum) ist noch unbekannt.

§. 2861.

Wenn man metallisches Blei in Wasser legt, das stark mit gasförmiger Hydrothionsäure geschwängert ist, so läuft die Oberfläche des Metalles bald an, wird dunkel und verliehrt ihren Glanz. Auch schlägt die gasförmige, mit Wasser verbundene Hydrothionsäure das Blei aus seinen Auflösungen in Säuren als ein schwarzbraun gefärbtes Pulver nieder, das man für ein hydrothionsaures Blei (*Hydrothionate de plomb.* Plumbum hydrothionicum) hält, das ich aber vielmehr für eine dreifache Verbindung, für ein Hydrothionschwefel-Blei ansehen möchte. Offenbar wird ein Theil der Hydrothionsäure zerlegt, wenn man sie mit einer Bleiauflösung in Verbindung bringt, denn es scheidet sich, nach meinen Versuchen, immer ein Theil metallisches Blei ab; ein Theil des Bleioxydes gibt daher wohl wahrscheinlich seinen Sauerstoff an den Wasserstoff der Hydrothionsäure ab. Digerirt man das hydrothionsaure Blei mit Salzsäure, so entwickelt sich gasförmige Hydrothionsäure. Die Bleioxyde wer-

den von der Hydrothionsäure zum Theil zersetzt, zum Theil entsteht aber eine Verbindung, die größtentheils Schwefelblei zu seyn scheint.

§. 2862.

Da die Hydrothionsäure auf das in den Säuren aufgelöste Blei so lebhaft wirkt, so wurde Fourcroy veranlaßt, das mit Hydrothionsäure geschwängerte Wasser als ein Entdeckungsmittel des Bleies vorzuschlagen, und in der That ist es auch ein sehr gutes Mittel zur Untersuchung solcher Weine, die man im Verdacht einer Verfälschung mit Blei hat. Die Eigenschaft der Bleioxyde, der Essigsäure und anderen Säuren ihren sauren Geschmack zu benehmen, und ihnen einen süßlichen mitzutheilen, hat gewinnsüchtige und unwissende Personen veranlaßt, saure Weine durch Bleioxyde süß zu machen — jetzt, da man die so äußerst gefährlichen Wirkungen der Bleisalze allgemein kennt, möchte wohl diese Verfälschung nicht mehr statt finden. Auf alle Fälle bleibt aber doch ein Entdeckungsmittel, welches leicht und sicher angewendet werden kann, immer eine gute Sache; und das ist die liquide Hydrothionsäure. Ganz auf die Wirkung dieser Säure gründet sich auch die von Hahnemann empfohlne Weinprobe oder Bleiprobe, die in folgendem besteht. Man verfertiget sich erst von zwei Theilen gepulverten Austerschaalen und Schwefel, die man zusammenreibt und in einem bedeckten Schmelz-

tiegel zwölf Minuten lang weiß glühen läßt einen Schwefelkalk (§. 684). Anstatt der Austerschaalen nehme ich lieber reinen gebrannten und gepulverten Kalk. Dieser Schwefelkalk läßt sich in einem verstopften Glase ohne Verlust seiner Kräfte Jahrelang aufbewahren. Will man nun prüfen, ob ein Wein Blei enthalte, so nimmt man ein starkes Glas, das etwas mehr wie ein Pfund Flüssigkeit fassen kann, und schüttet ein Gemenge von zwei Drachmen Schwefelkalk und sieben Drachmen feingepulvertes saures weinsteinsaures Kali hinein, schüttet ein Pfund kaltes reines destillirtes Wasser darüber, pfropft es zu, und schüttelt alles eine Viertelstunde lang gut durch. Man läßt hierauf die Flüssigkeit durch Stehen helle werden, und gießt sie ab. Wenn man nun einen Eßlöffel voll derselben mit drei bis vier Theilen des zu prüfenden Weines mischt, so wird, wenn dieser Blei (oder auch Kupfer, oder ein anderes der Gesundheit nachtheiliges Metall) enthält, sogleich ein mehr oder weniger dunkler oder brauner Niederschlag entstehen. Man sieht leicht ein, daß dieses Prüfungsmittel ebenfalls nichts anders als ein hydrothionsaures Wasser ist, welches noch etwas weinsteinsaures Kali enthält. Um zu verhüten, daß die Hydrothionsäure nicht auf das Eisen wirkt, welches zufällig auch in dem Weine enthalten seyn kann, hat neuerdings Hahnemann die Weinprobe dahin abgeändert, daß er den Schwefelkalk, mit drei Theilen reiner Weinsteinsäure versetzt, mit dem Wasser schüttelt, wo durch die

freie Weinsteinsäure das Eisen aufgelöst erhalten werden soll. Man erreicht aber seinen Endzweck noch besser, wenn man, anstatt der Weinsteinsäure, der Flüssigkeit etwas reine Salzsäure zusetzt. Ich bemerke hierbei, daß, im Fall die Weinprobe Anzeigen auf Blei giebt, man es nicht dabei bewenden lasse, sondern nun eine weitere Untersuchung des Weins vornehme, und 6 bis 8 Maas desselben zur Trockne abrauche, den Rückstand ausglühe, und wenn man in demselben, wegen der Menge des Kohligen kein metallisches Blei antrifft, den ganzen Rückstand mit Salpetersäure digerire, und die filtrirte Flüssigkeit mit Kali niederschlage, den ausgewaschenen Niederschlag aber nach dem Trocknen mit etwas Fett im Tiegel oder vor dem Löthrohre herstelle.

Fourcroy in den Annal. de chim. Tom. I. S. 73 ff. Ueber die Weinprobe auf Eisen und Blei, vom Hrn D. Hahnemann; in von Crell's chem. Annal. 1788. B. I. S. 291 ff. Ebenders. Ebend. 1794. B. I. S. 104. Ueber Hahnemann's Weinprobe u. den neuen Liquor vini probatorius fortior; in Trommsdorff's Journal der Pharmac. B. II. St. 1. S. 39 ff.

Ehe diese Weinproben bekannt waren, bediente man sich der sogenannten Wirtembergischen Weinprobe, die man erhielt, indem man Schwefelarsenik (Auripigment) mit ätzendem Kalk und Wasser kochte; es ist nichts anders, als ein hydrothionsaurer arsenikalischer Schwefelkalk, der aber sehr unsicher wirkt, weil er auch das Eisen und andere unschädliche Metalle niederschlägt.

§. 2863.

Die Salzsäure äußert auf das metallische Blei nur wenn sie konzentrirt ist und mit Beihülfe der Hitze einige Wirkung. Wenn man aber zu der gesättigten Auflösung des Bleies in Salpetersäure Salzsäure schüttet, so entsteht ein starker flockigter, weißer Niederschlag der ein wahres salzsaures Blei (*Muriate de plomb.* Plumbum muriaticum) ist. Dieses salzsaure Blei löset sich im Wasser sehr schwer, und erfordert davon, nach Wenzel, dreißig Theile desselben von der Temperatur 80° Reaum. Die Lösung schießt nach dem Erkalten in kleinen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen an, die einen süßlicht-zusammenziehenden Geschmack besitzen, an der Luft ihren Glanz verliehren, sonst aber beständig sind. Im Alkohol lösen sie sich nicht. Das salzsaure Blei nimmt gern einen Ueberschuß von Salzsäure an und wird dadurch löslicher. Brugnatelli erhielt das salzsaure Blei in schönen seidenartigen büschelförmigen Krystallen, als er über trocknen salzsauren Kalk eine sehr wäßrige Lösung von salpetersaurem Blei schüttete.

Wenzel a. a. O. S. 107. Brugnatelli in Scherers allgem. Journ. d. Chemie. B. II. S. 217 ff.

§. 2864.

Im Feuer schmelzt das salzsaure Blei im bedeckten Tiegel leicht zu einer hornähnlichen Masse, weshalb

man es auch Hornblei genannt hat. Bei fortgesetztem Schmelzen verliehrt es einen Theil seiner Säure, schmelzt zu einem dünnen Glase und durchdringt den Tiegel. Mit Feuerbeständigen Alkalien und etwas Kohle vermengt, läßt es sich im Feuer leicht wieder in metallisches Blei verwandeln. Auch auf nassem Wege wird es durch Alkalien und Erden zersetzt, und daraus ein weißes Bleioxyd abgeschieden. In reiner Salpetersäure löset sich das salzsaure Blei in der Hitze auf.

§. 2865.

Die Schwefelsäure, die Sauerkleesäure, die Arseniksäure, die Weinsteinsäure und Phosphorsäure sind dem Bleioxyde näher verwandt als die Salzsäure, und zersetzen deshalb das schwefelsaure Blei, die Salpetersäure Essigsäure, Benzoesäure und Börnsteinsäure hingegen sind mit dem Bleie entfernter verwandt als die Salzsäure.

§. 2866.

Alle Bleioxyde verbinden sich leicht mit der Salzsäure, wenn sie damit gekocht werden, und stellen ein salzsaures Blei dar, das aber in diesem Falle immer einen Ueberschuß von Salzsäure besitzt. Erhitzt man rothes Bleioxyd mit Salzsäure, so entbindet sich etwas oxydirte Salzsäure, und der Rückstand enthält salzsaures Blei.

§. 2867.

Die oxydirte Salzsäure wirkt sehr stark auf das metallische Blei und verwandelt es, indem sie Sauerstoff an dasselbe abgiebt, in salzsaures Blei. Wenn man hingegen weißes gelbes oder rothes Bleioxyd mit Wasser vermengt und oxydirte gasförmige Salzsäure hineinströmen läßt, bis diese nicht mehr davon aufgenommen wird, so verwandelt sich anfangs das Bleioxyd in braunes Bleioxyd (§. 2829) und dieses wird endlich aufgelößt, ein beträchtlicher Theil braunes Bleioxyd scheidet sich aber ab. Es bildet sich hier ein oxydirtsalzsaures Bleioxyd (*Muriate suroxigéné de plomb.*) welches in der gelblichen Flüssigkeit enthalten ist. Wenn man diese Auflösung mit reinem Kali niederschlägt, so scheidet sich ein braunes Bleioxyd ab. Man erhält das nähmliche oxydirtsalzsaure Bleioxyd, wenn man oxydirte Salzsäure in salpetersaures Blei gießt. Dieses Salz löset sich nur im Wasser, wenn es einen Ueberschuß von oxydirter Salzsäure enthält.

Fourcroy a. a. O. S. 91 f.

§. 2868.

Vauquelins Versuche weichen von den eben erzählten (§. 2867) ab. Wenn man, nach ihm, rothes Bleioxyd in Wasser verbreitet, und so lange oxydirtes salzsaures Gas hineinströmen läßt, als dieses aufgenommen wird, so verbindet sich der Sauerstoff der

Salzsäure mit einem Theile des Bleioxyds und verwandelt es in braunes Bleioxyd, und der andere Theil des Bleioxyds tritt nun mit der desoxydirten Salzsäure zu salzsaurem Blei zusammen. Dadurch erhält man aus 100 Theilen rothem Bleioxyde 68 Theile braunes Bleioxyd. Dieses läßt sich absondern, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Das salzsaure Blei fällt zu Boden, das braune Oxyd aber bleibt wegen seiner feinen Zertheilung im Wasser schweben.

§. 2869.

Da die gewöhnliche Salzsäure, wenn man sie mit rothem Bleioxyde erhitzet, sich zum Theil in oxydirte Salzsäure verwandelt (§. 2866), so scheint es dem ersten Anscheine nach widersprechend, daß die oxydirte Salzsäure den Sauerstoff an das rothe Bleioxyd abtrete. Diesen Widerspruch erklärt Vauquelin auf folgende Art: 1) rothes Bleioxyd bildet mit der Salzsäure oxydirte Salzsäure und salzsaures Blei, weil sich erst ein Theil des Sauerstoffs aus dem rothen Oxyde entbinden muß, da diese Säure sich nur mit dem weißen Bleioxyde verbinden kann. 2) Die Salzsäure hat eine stärkere Anziehung zum Bleioxyde, als dieses zu dem Sauerstoffe, so daß, so lange freie Salzsäure da ist, die oxydirte Salzsäure auf das rothe Bleioxyd nicht wirken kann. Daher bildet sich auch nur wenig oder keine oxydirte Salzsäure, wenn man mit der Salzsäure eine größere Menge Bleioxyd zusammenbringt, und man er-

hält blos ein Gemische von salzsaurem Blei und braunem Bleioxyde, letzteres verschwindet aber, wenn man noch mehr Salzsäure hinzu gießt, und man erhält nun oxydirte Salzsäure. Mir scheint diese Erklärung nicht genügend!

Vauquelin a. a. O. S.

§. 2870.

Die Flußsäure löset das metallische Blei in der Kälte nicht auf, allein von dem flußsauren Gase wird es doch in der Wärme auf der Oberfläche etwas oxydirt. Die Bleioxyde geben in der Wärme mit der Flußsäure eine süßlicht-schmeckende Auflösung, die, wenn sie konzentrirt ist, ein schwerlösliches Salz fallen läßt, das indessen erst noch eine nähere Untersuchung verdient. Dieses flußsaure Blei (*Fluate de plomb.* Plumbum fluoricum) wird im Feuer nicht zersetzt, Schwefelsäure und Salzsäure scheiden aber die Flußsäure daraus ab.

§. 2871.

Die Boraxsäure wirkt auf nassem Wege nicht auf das metallische Blei, das oxydirte aber verbindet sich langsam damit. Am leichtesten erhält man ein boraxsaures Blei (*Borate de plomb.* Plumbum boracicum), wenn man in salpetersaures oder essigsaures Blei gesättigtes boraxsaures Natrum schüttet. Das

boraxsaure Blei, welches hierbei durch doppelte Wahlverwandtschaft entsteht, scheidet sich als ein schwerlösliches Salz ab, das im Feuer zu einem weißen durchsichtigen Glase schmelzt. Sonst schmelzen überhaupt alle Bleioxyde mit der trocknen Boraxsäure im Feuer leicht zu einem hellen, im Wasser nicht löslichen Glase.

§. 2872.

Die Tafel der Wahlverwandtschaften der Säuren mit dem Bleioxyde ist noch sehr unvollständig; die Säuren folgen in absteigender Ordnung so aufeinander: Gallussäure (?), Schwefelsäure, Sauerkleesäure, Arseniksäure, Weinsteinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Molybdänsäure, Flußsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Börnsteinsäure, Essigsäure, Benzoesäure, Boraxsäure, Blausäure, Kohlenstoffsäure.

Blei und andere Körper.

§. 2873.

Die reinen Alkalien verbinden sich mit dem metallischen Bleie keinesweges, allein auf die Bleioxyde wirken sie besser, wie schon Guyton gezeigt hat; sie lösen sich bei dem Kochen mit Wasser in merklicher Menge auf, und die Säuren scheiden das aufgelöste Oxyd wieder daraus ab. Auch durch Stehen an der Luft scheidet sich, durch die Kohlenstoffsäure der Atmo-

sphäre allmählig wieder ein weißes Bleioxyd ab. Ich habe auch gefunden, daß mehrentheils der Niederschlag wieder aufgelöst wird, wenn man ein Bleisalz mit ätzendem Kali vermischt und im Ueberfluß zusetzt, und daß aus diesen Mischungen dreifache Verbindungen aus Säure, Kali und Bleioxyd entstehen, die eine nähere Untersuchung verdienen.

Morveau (Guyton) Anfangsgr. der theoret. und prakt. Chemie. Th. III. S. 125 ff.

§. 2874.

Erst vor kurzem hat Herr Karsten das Verhalten des halbverglästen Bleioxydes zu den Alkalien und einigen andern Körpern etwas näher zu bestimmen gesucht. Gleiche Theile ätzendes Kali und halbverglastes Bleioxyd wurden mit einer hinlänglichen Menge Wasser gekocht, allein es löste sich bei weitem nicht alles Bleioxyd auf; als nach und nach noch so viel ätzendes Kali hinzugekommen war, daß das Verhältniß desselben zum Bleioxyd wie 11 : 1 war, so erfolgte eine vollkommene Auflösung. Sie hatte eine honiggelbe Farbe, und wurde durch Säuren sogleich zersetzt, und ließ sich nicht krystallisiren. Eben so verhielt sich ätzendes Natrum und Bleioxyd, nur wurden von dem erstern gegen 13 Theile gebraucht, um einen Theil des letztern aufzulösen. Man könnte diese Verbindungen kalihaltiges Bleioxyd (*Oxide de plomb avec potasse*) und

natrumhaltiges Bleioxyd (*Oxide de plomb avec soude*) nennen.

Ueber das Verhalten des vollkommenen Bleioxydes zu den Alkalien und zu einigen Salzen; vom Hn. Karsten; in Scherers Journ. d. Chem. B. V. S. 575 ff.

§. 2875.

Wenn man Kalkwasser mit halbverglasten Bleioxyde kocht, so erhält man eine Flüssigkeit von einer weingelben Farbe, die durch langsames Verdunsten in kleinen spießigten Krystallen anschießt. Diese Krystalle lösen sich schwer im Wasser und sind ein kalkhaltiges Bleioxyd (*Oxide de plomb avec chaux*). Sie besitzen einen scharfen Geschmack und werden durch Säuren leicht zerlegt, welches auch durch Einwirkung der blosen Luft geschieht. Sie bestehen, nach Karsten, aus 0,9 Kalk und 0,1 Bleioxyd.

§. 2876.

Aetzender Baryt, mit halbverglastem Bleioxyde gekocht, gab andere Erscheinungen; die filtrirte Auflösung konnte nähmlich nicht zum Krystallisiren gebracht werden, ob sie gleich eine sehr dunkelgelbe Farbe besaß; sobald die Flüssigkeit so sehr konzentrirt war, daß sie hätte anschießen können, trennten sich beide Stoffe, es fiel Baryt und Bleioxyd zu Boden. In verschlossenen

Gefäßen würde der Versuch wohl besser gelungen seyn — das Verhalten des Strontians zum Bleioxyde ist noch nicht bekannt.

§. 2877.

Das ätzende Ammoniak greift, nach Guyton, das metallische Blei bei'm Digeriren (doch wohl aber nur bei'm Zugange der Luft?) an, und erhält dadurch in den ersten Tagen eine braune Farbe, die in der Folge wieder verschwindet. Ein Theil des Metalles wird oxydirt, ein anderer Theil aufgelöst. Die Säuren zersetzen diese Auflösung, und auch bei'm Verdunsten sondert sich wieder Bleioxyd ab. Noch leichter löset sich das halbverglaste Bleioxyd in den ätzenden Ammoniak auf und die Auflösung verhält sich eben so.

§. 2878.

Das kohlenstoffsaure Kali, das kohlenstoffsaure Natrum und das kohlenstoffsaure Ammoniak lösen das halbverglaste Bleioxyd, nach Karsten, ebenfalls auf. Hierbei geht aber eine wahre Zerlegung vor, indem sich das Bleioxyd mit der Kohlenstoffsäure verbindet, und das Kali ätzend wird, so daß die ganze Auflösung eigentlich anzusehen ist als eine Auflösung des kohlenstoffsauren Bleies in ätzenden Alkalien. Man könnte diese Verbindungen auch als dreifache Salze aus Blei-

oxyd, Kohlenstoffsäure und Alkalien (Carbonates de plomb d'alcalins) ansehen. Säuren bringen darinne einen Niederschlag hervor, der kohlenstoffsaures Blei ist. Durch Stehen an der Luft werden sie allmählig zersetzt, wobei kohlenstoffsaures Blei niederfällt. Es scheint also ein besonderes Verhältniß von Kohlenstoffsäure zur Erhaltung dieser Auflösung nöthig zu seyn.

§. 2879.

Der kohlenstoffsaure Baryt und der kohlenstoffsaure Kalk greifen bei dem Kochen das halbverglaste Bleioxyd nicht an, auch entzieht das Bleioxyd diesen Körpern die Kohlenstoffsäure nicht. Eben so wenig schien die kohlenstoffsaure Talkerde auf das Bleioxyd zu wirken.

§. 2880.

Metallisches Blei wirkt auf schwefelsaure Salze nicht. Auf den schwefelsauren Baryt, den schwefelsauren Kalk, das schwefelsaure Kali und das schwefelsaure Natrum wirkte, nach Karsten, das halbverglaste Bleioxyd nicht, das schwefelsaure Ammoniak erlitte aber eine Zersetzung; ein Theil desselben erforderte drei Theile Bleioxyd.

Karsten a. a. O. S. 582 ff.

§. 2881.

Salpetersaures Kali und salpetersaures Natrum werden auf nassem Wege von dem metallischen Blei nicht

nicht zersetzt; auf trocknem Wege verpuffen sie damit und hinterlassen die alkalische Basis mit Bleioxyde verbunden. Auch das halbverglaste Bleioxyd zersetzt auf nassem Wege weder das salpetersaure Kali, noch das salpetersaure Natrum, noch den salpetersauren Kalk, doch wird letzterer durch das Kochen mit kohlenstoffsaurem Bleioxyde wirklich zerlegt, wenn man auf einen Theil salpetersauren Kalk sechs Theile halbverglastes Bleioxyd nimmt.

§. 2882.

Das salpetersaure Ammoniak wird auch von dem halbverglasten Bleioxyde zerlegt; nach Karsten sind dazu kaum drei Theile des letztern nöthig. Ist das Bleioxyd ganz rein und frei von Kohlenstoffsäure, so erhält man das Ammoniak im reinen ätzenden Zustande — Auch der salpetersaure Talk wurde durch dieses Bleioxyd zerlegt.

§. 2883.

Auch auf verschiedene salzsaure Salze äußert das halbverglaste Bleioxyd eine Wirkung und zerlegt sie, und wahrscheinlich thun dieses auch alle andere Bleioxyde. Nach Karsten wird das salzsaure Kali durch das Bleioxyd vollkommen zerlegt, allein es sind neun Theile desselben nöthig, um einen Theil des erstern zu zerlegen. Die Flüssigkeit enthält ätzendes Kali, das aber wahrscheinlich mit salzsaurem Blei verunreiniget ist.

§. 2884.

Auch das salzsaure Natrum erleidet, wie schon Scheele bemerkte, durch das halbverglaste Bleioxyd eine Zerlegung. Mehrere Scheidekünstler wiederholten den Versuch, und fanden ihn nicht bestätiget. Hierauf machte Curadeau bekannt: daß das Mißgelingen in die Kohlenstoffsäure zu setzen sey, welche das halbverglaste Bleioxyd gewöhnlich enthalte, wenn es nicht frisch bereitet sey; er schlug deswegen einen Zusatz von ätzendem Kalk vor. Man soll nähmlich drei Theile feingeriebenes halbverglastes Bleioxyd mit einem Theile im Wasser gelösten salzsauren Natrum und 0,1 gebrannten Kalk miteinander vermengen und auslaugen. Die Flüssigkeit soll ätzendes Natrum und etwas weniges salzsaures Blei enthalten, an der Luft Kohlenstoffsäure anziehen, durch welche das salzsaure Blei zersetzt wird, und nun durch Krystallisation reines kohlenstoffsaures Natrum geben. Der Rückstand soll sich durch Glühen mit Kohlenpulver leicht wiederherstellen lassen, sonst, für sich in gehöriger Hitze behandelt, ein schönes gelbes Oxyd geben. Dieses Verfahren soll vorzüglich in England eingeführt seyn, um das Natrum zu gewinnen.

Achard in seinen phys. chym. Abhandl. B. I. S. 93. Gren in von Crells neuest. Entdeckungen Th. VI. S. 154. Rammler in Göttlings Almanach für Scheidek. 1785. S. 45. von Crell in den chem. Annal. 1787. Observations sur la decomposition

du muriate de soude, par M. *Curadeau*; in de *la Metherie* Obſervat Tom XLI S. 108 ff überſ. in Grens neuem Journ. d. Phyſik. B. I. S. 121 ff.

§. 2885.

Aber auch das von Curadeau angegebene Verfahren wollte mehreren Chemikern nicht gut gelingen, und der Gegenwart der Kohlenſtoffſäure ſchien nicht die Urſache der Hinderniß zu ſeyn. Neue von Vauquelin angeſtellte Verſuche haben endlich alles aufgeklärt; es iſt nähmlich ein großes Verhältniß von Bleioxyd nöthig, wenn eine Zerlegung vollkommen ſtatt finden ſoll, nähmlich ſieben Theile deſſelben zerlegen erſt einen Theil ſalzſaures Natrum, wenn ſie damit nebſt einer ſchicklichen Menge Waſſer zuſammengerieben worden. Aus der ganzen Unterſuchung ergab ſich, 1) daß das zur Zerlegung angewandte Bleioxyd nach der Arbeit in ſalzſaures Blei, mit einem großen Ueberſchuß von Bleioxyd verändert war. 2) Daß die Affinität des Bleioxydes zum ſalzſauren Blei die Urſache davon iſt, daß das Bleioxyd das ſalzſaure Natrum zerlegt; 3) daß das ätzende Natrum das ſalzſaure Blei nicht zerſetzt, ſondern es blos auflöſt. — Man findet deshalb das abgeſchiedene Natrum mit ſalzſaurem Bleie verunreiniget; 4) daß die überflüßige Menge Bleioxyd es iſt, welche dem Rückſtande die Eigenſchaft ertheilt, in der Hitze eine zitronengelbe Farbe anzunehmen — eine Eigenſchaft, die dem reinen ſalzſauren Bleie nicht

zukommt. Dieses überschüssige Bleioxyd kann man durch Salpetersäure auflösen, und dadurch die Menge des entstandenen salzsauren Bleies bestimmen.

Ueber die Zerlegung des Kochsalzes nach Curadeau, von Trommsdorff; in seinem Journ. d. Pharmac. B. IV St. 2. S 150 ff Reflexions sur la decomposition du muriate de soude par l'oxide de plomb; par le *cit. Vauquelin*; *Annal. de chim.* T. XXXI. S. 110. übersetzt in von Crells chem. Annal. J. 1800. B. I. S 349 ff.

§. 2886.

Das Bleioxyd zersetzt also eigentlich das salzsaure Natrum durch eine doppelte Wahlverwandtschaft, nämlich durch die Verwandschaft des Bleioxydes zu der Salzsäure, und des salzsauren Bleies zu einem Ueberschuß von Oxyd. Daraus erklärt sich denn, warum so viel Bleioxyd zur Zersetzung nöthig ist, weil wenigstens fünf Sechstel dieses Oxydes verwendet werden, nicht das salzsaure Natrum zu zersetzen, sondern nur salzsaures Blei mit einem Ueberschuß von Bleioxyde zu bilden. Ob nun gleich das salzsaure Blei vom ätzenden Natrum nicht zerlegt wird, so wird es doch durch kohlenstoffsaures Natrum vollkommen zersetzt.

§. 2887.

Nach Karsten wird auch der salzsaure Kalk und der salzsaure Talk durch das halbverglaste Bleioxyd

zersetzt, aber man braucht auch eine große Menge des letztern, um einen Theil des erstern zu zersetzen, und die Zerlegung mag auf denselben Gründen beruhen, wie die des salzsauren Natrum. Das salzsaure Ammoniak hingegen wird sehr leicht und vollkommen von dem Bleioxyde zerlegt, und ein Theil desselben braucht nur 1,5 halbverglastes Bleioxyd zur vollkommenen Zerlegung; der Rückstand ist reines salzsaures Blei ohne Ueberschuß von Bleioxyd.

§. 2888.

Das Verhalten des Bleioxyds zu andern Salzen verdient erst geprüft zu werden, und ist noch unbekannt. Das weinsteinsaure Kali, das essigsaure Kali und das essigsaure Natrum werden, nach Karsten, durch das halbverglaste Bleioxyd vollkommen zerlegt.

Karsten a. a. O. S. 594 ff.

§. 2889.

Die ausgepreßten Oele wirken nur in der Hitze und zwar sehr schwach auf das metallische Blei, leichter aber auf die Bleioxyde, und lösen diese bei'm Kochen vollkommen auf. Die an der Luft austrocknenden fetten Oele (§. 1724.) trocknen noch schneller aus, wenn sie etwas Bleioxyd aufgelöst haben, und hierauf gründet sich die Bereitung der Oelfirnisse. Durch eine verhältnißmäßige Menge Bleioxyd und Oel entstehen die be-

kannten Massen, die man Bleipflaster nennt (§. 1772), deren Verfertigung in der Pharmazie abgehandelt werden muß. Daß dabei eine besondere zuckerartige Materie erzeugt wird, haben wir schon weiter oben gesehen. Das braune Bleioxyd soll sich vorzüglich schnell mit den fetten Oelen verbinden, und diese Materie erzeugen.

Vauquelin a. a. O.

§. 2890.

Auch die ätherischen Oele wirken auf die Bleioxyde und lösen sie auf, indem sie wahrscheinlich eine Zersetzung erleiden. Man hat über diesen Gegenstand noch sehr wenig Versuche angestellt.

§. 2891.

Der Alkohol und der Aether wirken weder auf das metallische Blei, noch zeigen sie einige Wirkung auf die Bleioxyde.

§. 2892.

Der Schwefel verbindet sich sehr leicht mit dem metallischen Bleie durch Schmelzen. Wenn man zum geschmolzenen Blei gepülverten Schwefel schüttet, und die Mischung umrührt, so erhält man ein schwarzes Pulver, das im Feuer schwerer schmelzt, als das metallische Blei für sich. Es ist ein Schwefelblei

(*Sulfure de plomb.* Plumbum sulphuratum). Schmilzt man es in einem bedeckten Tiegel, und läßt es langsam erkalten, so erhält man eine schwärzliche, glänzende Masse, die ein krystallinisches Gefüge zeigt. Zur Verfertigung dieses Schwefelbleies ist es gut, wenn man auf einen Theil metallisches Blei 0,3 Schwefel nimmt. Bringt man Bleioxyde mit Schwefel in der Hitze zusammen, so verliehren sie, wo nicht allen, doch den größten Theil ihres Sauerstoffes, und bilden Schwefelblei. Durchs Kochen mit Salpetersäure oder mit Salzsäure löset sich das Blei auf, und der Schwefel scheidet sich aus.

§. 2893.

Die Hydrothionschwefelkalien schlagen das Blei aus allen Auflösungen als ein schwarzes Pulver nieder, das wahrscheinlich ein Schwefelblei, verbunden mit hydrothionsaurem Blei, ist (§. 2862). Bei dieser Präcipitation zeigt sich auf der Oberfläche gewöhnlich auch eine Haut von wiederhergestelltem metallischen Bleie.

§. 2894.

Mit dem Phosphor verbindet sich das metallische Blei ebenfalls, nach Pelletiers Erfahrungen. Das Phosphorblei (*Phosphure de plomb.* Plumbum phosphoratum) hat den metallischen Glanz

und die Farbe des Bleies. Bei'm fortgesetzten Schmelzen verbindet sich der Phosphor wieder daraus.

§. 2895.

Das Phosphorwasserstoffgas verwandelt, nach Raymond, das Bleioxyd in Phosphorblei, und auch in dem salpetersauren Blei bringt das Phosphorwasserstoffgas einen Niederschlag hervor, der sich wie ein Phosphorblei verhält, und mit der Zeit in phosphorsaures Blei verwandelt wird.

Raymond a. a. O. S. 335 f.

Blei und andere Metalle.

§. 2896.

Das Blei verbindet sich mit den meisten Metallen. Gold und Blei verbinden sich im Flusse vollkommen mit einander, das Gold wird aber durch das Blei spröde. Die Vermischung beider Metalle ist dichter, oder hat ein größeres specifisches Gewicht, als der Rechnung nach statt finden sollte. Bei dem Zugange der Luft und einem gehörigen Feuer oxydirt sich das Blei, verglaset sich, und hinterläßt das Gold im reinen Zustande metallisch zurück.

§. 2897.

Das Blei wird aus seiner Auflösung in salpetrigter Salzsäure durch das metallische Blei in metallischer Gestalt niedergeschlagen, allein das entstandene salzsaure Blei vermengt sich damit. Vermischt man eine Bleiauflösung in Salpetersäure mit einer Goldauflösung in salpetrigtsaurer Salzsäure, so fallen auch beide Metalle zu Boden, das Gold als Oxyd, das Blei als salzsaures Blei.

§. 2898.

Mit der Platina verbindet sich das Blei im Feuer ebenfalls sehr gut. Die entstandene Mischung besitzt wenig Glanz, und läuft an der Luft violett oder purpurfarben an; sie ist spröde und grob von Korn, und beides um so mehr, je größer das Verhältniß der Platina darinne ist. Bei einem ruhigen Fluß sondert sich ein Theil Platina davon ab, und fällt zu Boden, jedoch mit einem Hinterhalte von Blei. Im stärkern Feuer und beim Zugange der Luft kann man das Blei aus dem Gemische durch Verglasen scheiden und die Platina im reinen Zustande zurückbehalten. Doch trennt sich das Blei schwerer von der Platina, als von dem reinen Golde, weil die Schmelzbarkeit der Platina in dem Maaße abnimmt, wie sich das Blei vermindert. Auch auf nassem Wege scheidet das metallische Blei die Platina aus ihrer Auflösung und salpetrigt-

saurer Salzsäure, als ein braungelbes Pulver ab, das aber metallische Platina ist, die freilich mit dem niedergefallenen salzsauren Bleie verunreiniget ist.

§. 2899.

Silber und Blei verbinden sich im Flusse sehr leicht mit einander, und das Gemische hat eine größere Dichtigkeit, als es der Berechnung zu folge haben sollte. Das Silber verliehrt aber durch die Verbindung mit Blei seine Elastizität und seinen Klang. In der Hitze bei dem Zugange der Luft oxydirt sich das Blei und hinterläßt das reine metallische Silber.

§. 2900.

Aus der Auflösung des Silbers in Salpetersäure schlägt das metallische Blei das Silber in metallischer Gestalt nieder, doch muß man, um den letzten Antheil Silber abzuscheiden, Digestionswärme zu Hülfe nehmen. Nach Bergman sind, um 100 Theile metallisches Silber niederzuschlagen, 234 Theile metallisches Blei nöthig, dabei wird aber etwas von dem Blei vollkommen oxydirt, und fällt zu Boden und vermengt sich mit dem abgeschiedenen Silber. Auch aus den übrigen Säuren scheidet das metallische Blei das Silber ab.

§. 2901.

Hierauf gründet sich auch das von Kunkeln angegebene Verfahren, das salzsaure Silber durch metalli-

sches Blei zu zerlegen. Zu dem Ende schmilzt man einen Theil salzsaures Silber mit drei Theilen gekörnten Bleie in einem gläsernen Kolben zusammen, und läßt die Masse ruhig erkalten. Der obere Theil der Masse, der salzsaures Blei ist, wird abgeschlagen von dem Bodensatze, der ein Gemisch von metallischem Silber und Blei ist. Durch Schmelzen bei'm Zugange der Luft kann dann das Blei verglaset, und das Silber in metallischer Gestalt abgesondert werden. Man erhält indessen auf diese Art kein ganz reines Silber.

§. 2902.

Das Blei ist mit dem Schwefel näher verwandt, als das Silber; schmilzt man daher schwefelhaltiges Silber mit Blei, so fällt das Silber zu Boden und das Schwefelblei bildet eine aufsitzende Schlacke.

§. 2903.

Blei und Quecksilber geben schon ohne angewandte Wärme ein Bleiamalgama. Sonst kann man dieses noch leichter erhalten, daß man das Blei schmilzt, das Quecksilber unter fleißigem Umrühren dazu mischt, und die Masse ausgießt. Schüttelt man das Bleiamalgama in einer Flasche mit Sauerstoffgas, so werden beide Metalle leicht oxydirt, und in einen grauen Staub verwandelt. Das käufliche metallische Quecksilber ist oft mit Blei verfälscht, bei der Destillation aber bleibt dasselbe zurück, und das reine Quecksilber geht über.

§. 2904.

Auch aus den Auflösungen in den Säuren schlägt das metallische Blei das Quecksilber metallisch nieder. Aetzendes salzsaures Quecksilber giebt bei der Destillation mit Blei metallisches Quecksilber, und im Rückstande findet man salzsaures Blei. Salzsaures Blei und schwefelsaures Quecksilber geben bei der Destillation in verschlossenen Gefäßen ätzendes salzsaures Quecksilber, und der Rückstand ist schwefelsaures Blei.

§. 2905.

Der Schwefel ist dem Bleie näher verwandt, als dem Quecksilber; wenn man daher Zinnober und metallisches Blei zusammen einer Destillation unterwirft, so erhält man metallisches Quecksilber, und im Rückstande findet man Schwefelblei.

W i ß m u t h.

§. 2906.

Der Wißmuth (*Bismuth*. Bismuthum) ist ein unedles Metall, das wegen seiner Sprödigkeit sonst unter die Halbmetalle gezählt wurde; es besitzt eine weiße sich in's Gelbliche ziehende Farbe, und ein breitblättriges Gefüge. Das specifische Gewicht desselben

ist, nach Bergman 9,670 und andere geben es von 9,822 bis 10,000 an.

§. 2907.

Der Wißmuth läßt sich leicht zu einem feinen Pulver stoßen, das eine graue Farbe besitzt; in Rücksicht der Härte kommt er neben das Kupfer zu stehen. Seine Elastizität ist sehr gering. Er besitzt einigen Geruch, der aber nur erst unter dem Stoßen desselben bemerkbar wird.

In der Natur wird der Wißmuth theils im metallischen Zustande als gediegener Wißmuth, theils oxydirt, als Wißmuthocker, theils vererzt als Wißmuthglanz (Wißmuth, Schwefel und etwas Eisen) angetroffen.

§. 2908.

Im Feuer schmelzt der Wißmuth sehr leicht, und Guyton setzt ihn in Rücksicht der Schmelzbarkeit zwischen das Blei und das Zinn, und giebt die Schmelzhitze auf 205° Reaumur, oder 460° Fahrenh. an. Man kann den geschmolzenen Wißmuth in eine Papierkapsel gießen, ohne daß diese dadurch versengt wird. Läßt man ihn nach dem Schmelzen langsam erkalten, so krystallisirt er sich in Parallelepipeden, welche sich unter rechten Winkeln vereinigen, oder die sich treppenförmig auf einander häufen. Um diese Krystallisation gut zu erhalten, wartet man, bis der geschmolzene Wißmuth auf der Oberfläche erkaltet ist, durchbohrt

dann die Rinde, und läßt das entstandene Flüssige ablaufen. Unter allen andern Metallen krystallisirt dieses am leichtesten. Sonst schwimmt der feste Wißmuth auf dem geschmolzenen, was sich aus seiner krystallinischen Fügung, und den dadurch entstandenen Zwischenräumen sehr gut erklären läßt.

§. 2909.

Der Wißmuth gehört zu den flüchtigen Metallen, denn wenn man ihn in verschlossenen Gefäßen einer grössern Hitze aussetzt, als er zum Schmelzen braucht, so sublimirt er sich vollkommen. Setzt man ihn aber bei dem Zugange der Luft einer starken Hitze aus, so fängt er an zu dampfen, und bei'm Glühen mit einer kleinen blauen Flamme zu brennen, die einen dicken gelben Rauch giebt, der sich an kalte Körper anlegt, und ein Wißmuthoxyd ist, das sich nun weiter nicht verflüchtigen läßt.

§. 2910.

Auch schon bei einem mäßigen Feuer wird der Wißmuth an der Luft oxydirt, und mit einer gelblichen oder bräunlichen Haut bedeckt, die ein wahres Wißmuthsoxyd (*Oxyde de bismuth.* Oxydum bismuthi) ist; durch öfteres Abnehmen des entstandenen Oxyds kann man endlich allen Wißmuth in ein solches Oxyd ver-

wandeln. Es soll bei dieser Oxydation das Metall 0,08 Zuwachs an Gewichte erhalten.

§. 2911.

Das Wißmuthoxyd schmelzt im Feuer bei'm Glühen sehr leicht und verwandelt sich in ein gelbes durchsichtiges Glas, verglastes Wißmuthoxyd (*Oxide de bismuth vitreux.* Oxydum bismuthi vitreum) das eine sehr große Dichtigkeit besitzt, aber eben so leicht flüßig ist, wie das verglaste Bleioxyd, und eben so wie dieses die Gefäße durchdringt, und Erden und Metalloxyde im Flusse auflöst. Dieses verglaste Wißmuthoxyd läßt sich durch den Zusatz kohlenstoffhaltiger Substanzen sehr leicht wieder desoxydiren.

§. 2912.

An der Luft verliehrt der Wismuth etwas von seinem Glanze, aber nur sehr langsam, auch wirkt das Wasser nicht darauf, selbst wenn es über geschmolzenen Wißmuth getrieben wird, erleidet es keine Zersetzung.

Wißmuth und Säuren.

§. 2913.

In der Kälte wirkt die Schwefelsäure nicht merklich auf das Metall, sie mag verdünnt oder konzentrirt seyn, allein in der Wärme wirkt die leztere ziemlich

lebhaft darauf, und mit Entwicklung einer beträchtlichen Menge von schweflichter Säure. Der Wißmuth wird oxydirt, und in ein weißes Pulver verwandelt. Wäscht man dasselbe mit Wasser, so nimmt dieses die Säure und einen Theil des Wißmuthoxydes mit hinweg. Das Absüßwasser liefert nun bei dem Verdunsten kleine nadelförmige Krystalle die schwefelsauerer Wißmuth (*Sulfate de bismuth.* Bismuthum sulphuricum) sind, aber viel überschüßige Säure enthalten. Jeder weiße Rückstand ist kein bloßes Wißmuthoxyd, wie man bisher immer geglaubt hat, sondern neutraler schwefelsaurer Wismuth mit einem Ueberschuß von Wißmuthoxyd. Versetzt man den krystallisirten, sauren, schwefelsauren Wißmuth mit Wasser, so scheidet sich ein weißes Pulver ab, das ebenfalls neutraler schwefelsaurer Wißmuth mit Ueberschuß von Wißmuthoxyd ist. Im Feuer wird der schwefelsaure Wißmuth leicht zersetzt, auch durch Alkalien und Erden.

§. 2914.

Die verdünnte Schwefelsäure löset den oxydirten Wißmuth leicht auf, aber nur bei einem Ueberschuß von Säure entsteht krystallisirter, schwefelsaurer Wißmuth, sonst bildet sich nur neutraler, schwefelsaurer Wißmuth mit einem Ueberschuß von Wißmuthoxyd.

Ueber die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Wismuthmetalle; von Chr. Fr. *Bucholz*; in *seinen* Beiträg. St. I. S. 59. f.

§. 2915.

Die schwefligte Säure greift, nach Fourcroy, den metallischen Wißmuth nicht an, verbindet sich aber mit dem Wißmuthoxyde, und bildet damit einen im Wasser und selbst in Schwefelsäure unauflöslichen schwefeligtsauren Wißmuth, von schwefligem Geschmacke, der vor dem Löthrohre zu einer röthlich gelben Masse schmelzt und sich auf der Kohle zu weißen Kügelchen herstellt, die von der konzentrirten Schwefelsäure bei der Destillation mit Brausen aufgelöst werden.

§. 2916.

Die Salpetersäure ist das eigentliche Auflösungsmittel des Wißmuths; wenn dieser gepulvert und jene etwas konzentrirt ist, so geht die Einwirkung dieser Körper aufeinander mit einer außerordentlichen Heftigkeit vor sich, es entwickelt sich viel Salpetergas, das mit lebhaftem Aufbrausen entweicht, und entsteht eine sehr starke Erhitzung, die bis zur Entzündung und Funkenwerfen des Metalles gehen kann, wenn die Säure sehr konzentrirt ist. Dabei wird die mehreste Säure zersetzt und verflüchtiget, und der Wißmuth wird in ein weißes Oxyd verwandelt. Man wählt daher zur Auflösung des Wißmuthes eine schwächere Säure, und trägt in diese allmählig den Wißmuth in kleinen Antheilen hinein, und zwar hält man jedesmal so lange inne, bis die vorige Portion aufgelöst ist. Bei dieser

Auflösung scheidet sich etwas schwarzes Pulver ab, das nichts anders als Schwefel ist.

§. 2917.

Wenn man Wißmuth mit mäßigstarker Salpetersäure in einem solchen Verhältnisse zusammenbringt, daß der Wißmuth nicht ganz aufgelöset werden kann, so wird nun nach beendigter Auflösung die mit dem unaufgelösten Metalle in Berührung gebliebene helle und durchsichtige Auflösung trübe werden. Der diese Flüssigkeit trübende Stoff ist, nach Bucholzens neuern Erfahrungen, vollkommen gesättigter salpetersaurer Wißmuth, welcher sehr schwerlöslich ist. Er entsteht, indem der noch unaufgelöste Wißmuth die der Auflösung zugehörige freie Säure anziehet. Unter dem Vergrößerungsglas zeigt er eine krystallinische Gestalt und besitzt mehrentheils eine weißgraue Farbe.

§. 2918.

Die Auflösung des Wißmuths in Salpetersäure ist klar und farbenlos, wenn sie kein Salpetergas enthält, und schießt nach dem Erkalten, oder auch nach gelindem Verdunsten zu Krystallen an, die einen salpetersauren Wißmuth (*Nitrate de bismuth.* Bismuthum nitricum) darstellen. Die Gestalt dieser Krystallen ist sehr verschieden; ich habe sie oft in platten, rautenförmigen Parallelepipeden erhalten, sonst krystallisiren sie auch in platten, vierseitigen Säulen, mit fla-

chen dreiseitigen Endspitzen, oder auch in langen spitzigen Nadeln. Immer aber prädominirt die Säure.

§. 2919.

Auf glühenden Kohlen verpufft der salpetersaure Wißmuth mit kleinen röthlichen Funken, er schmelzt für sich allein, wenn er dem Feuer ausgesetzt wird, stößt Salpeterdämpfe aus und hinterläßt ein grünlichgelbes Oxyd, das sich nur mit Mühe soll wieder herstellen lassen. In einer Retorte geglüht, die mit dem pnevmatischen Apparate verbunden ist, liefert er viel Sauerstoffgas. An der trocknen Luft trocknen die Krystallen aus und verliehren etwas von ihrem Krystallwasser, aber in feuchter Luft werden sie mit einer weißen Haut bedeckt.

§. 2920.

Wenn man den krystallisirten salpetersauren Wißmuth mit Wasser zusammenreibt, so erleidet er auf der Stelle eine Zersetzung, es sondert sich eine Menge eines weißen höchstfeinen Pulvers ab, und eben dies erfolgt, wenn man die Auflösung des Wißmuths in Salpetersäure in vieles Wasser gießt Dieser weiße Niederschlag wiegt 0,13 mehr, als der aufgelöste metallische Wißmuth. Man hielt ihn sonst für weißes Wißmuthoxyd und nannte ihn spanisch Weiß, Schminkweiß, Wißmuthweiß (weil man ihn als Schminkmittel brauchte), allein er ist kein reines Oxyd, auch selbst wenn er noch

so oft mit Wasser ausgewaschen ist, enthält er noch Salpetersäure, denn, wenn man dieses gut ausgewaschene Oxyd mit einer Lösung des kohlenstoffsauren Kali digerirt, so erhält man aus der Flüssigkeit Krystallen von salpetersaurem Kali. Ich sehe daher den weißen Niederschlag für einen salpetersauren Wißmuth mit überschüssigem Oxyd an. Hr. Bucholz ist mit einer weitern Untersuchung dieses Niederschlags beschäftiget.

§. 2921.

Aus der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit und dem Absüßwasser schlägt reines Kali nun noch einen Theil Wißmuthoxyd nieder, das in der überschüssigen Salpetersäure gelöst war. Enthält das Kali Kohlenstoffsäure, so ist dieser Niederschlag kohlenstoffsaures weißes Wißmuthoxyd.

§. 2922.

Sowohl der salpetersaure Wißmuth mit überschüssigem Oxyde (§. 2920), als auch das durch Alkalien niedergeschlagene Wißmuthoxyd lösen sich in der Salpetersäure wieder sehr leicht auf, ohne aber Salpetergas zu entwickeln. Alle diese Auflösungen enthalten freie Säure.

§. 2923.

Wenn man die Auflösung des Wißmuths in Salpetersäure, ohne mit Wasser zu verdünnen, durch ätzen-

des Kali zersetzt, so erhält man, nach Bergman, von hundert Theilen des aufgelösten metallischen Wißmuths 125 Theile Wißmuthoxyd; scheidet man das Oxyd durch kohlenstoffsaures Kali ab, so wiegt der Niederschlag 130 Theile, nachdem er gut abgewaschen und getrocknet worden ist.

Bergman Opusc. Vol. II. S. 392.

§. 2924.

Alle Wißmuthoxyde laufen von entzündlichen Dünsten schwärzlich an, oder erleiden eine Desoxydation. Selbst der salpetersaure Wißmuth mit überschüssigem Oxyde wird bräunlich, wenn man ihn dem Sonnenlicht aussetzt. Man muß daher die Wißmuthoxyde in gut verschlossenen Gläsern an einem dunkeln Orte aufbewahren.

§. 2925.

Die Schwefelsäure bringt in der salpetersauren Wißmuthauflösung keinen Niederschlag hervor, übergießt man aber den krystallisirten salpetersauren Wißmuth mit konzentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich die Salpetersäure in rothen Dämpfen. Die Schwefelsäure ist also dem Wißmuthoxyde näher verwandt als die Salpetersäure.

§. 2926.

Eine sehr merkwürdige Erscheinung zeigt, nach Bucholz, der Wißmuth, wenn man ihn in sehr ver-

dünnter Salpetersäure in der Kälte auflöst, und zwar so langsam, daß gar keine Erwärmung statt findet. Diese Auflösung wird anfangs mit Wasser getrübt, setzt man aber allmählig mehr Wasser hinzu, so entsteht wieder eine vollkommene durchsichtige Auflösung. Erhitzt man jetzt die Flüssigkeit, so scheiden sich Gasblasen ab, und es krystallisirt sich das wieder aufgelöste Wißmuthoxyd in glänzenden halbdurchsichtigen Krystallen, die nun nicht mehr im Wasser löslich sind. Ich erkläre mir diese Erscheinung so, daß bei der kalten Auflösung in Salpetersäure der Wißmuth sehr unvollkommen oxydirt wird, und daß sich dann bei dem Zusatz von etwas Wasser salpetersaures unvollkommenes Wißmuthoxyd abscheidet, das in einer größern Menge Wasser löslich ist. Bei der Erhitzung nimmt das unvollkommene Wißmuthoxyd wahrscheinlich aus der Salpetersäure noch mehr Sauerstoff in sich, es entweicht etwas Salpetergas, und da das entstandene vollkommene Wißmuthoxyd eine sehr große Menge freie Salpetersäure braucht, um in der Flüssigkeit gelöst zu bleiben, so scheidet es sich ab und zwar mit einem Ueberschuße von vollkommenem Wismuthoxyde.

Ueber eine neue sonderbare Eigenschaft des durch reines destillirtes Wasser aus einer kaltbereiteten Auflösung des Wismuthmetalles in Salpetersäure gefällten Wismuthkalks; von *Chr. Fr. Bucholz* in *seinen Beiträgen.* St. II. S. 60 ff.

§. 2927.

Die Phosphorsäure löset den metallischen Wißmuth auf nassem Wege kaum auf, allein mit dem oxydirten verbindet sie sich leichter, stellt aber damit ein Salz dar, das im Wasser unlöslich ist. Dieser phosphorsaure Wismuth (*Phosphate de bismuth.* Bismuthum phosphoricum) schmelzt auf dem Löthrohre zu einem undurchsichtigen milchweißen Glase, das aber bei'm anhaltenden Schmelzen mit kohlenstoffhaltigen Dingen vollkommen zersetzt wird.

§. 2928.

Die Phosphorsäure ist dem Wißmuthoxyde näher verwandt, als die Salpetersäure und Schwefelsäure, denn sie scheidet aus dem salpetersauren und dem schwefelsauren Wißmuthe ein weißes Pulver ab, das sich wie phosphorsaurer Wismuth verhält. Auch die phosphorige Säure schlägt aus dem salpetersauren Wißmuth ein weißes Pulver nieder, das wahrscheinlich phosphorigtsaurer Wißmuth (*Phosphite de bismuth.* Bismuthum phosphorosum) ist.

§. 2929.

Die Arseniksäure verwandelt auf nassem Wege bei der Digestion den Wißmuth in ein weißes Pulver, welches arseniksaurer Wißmuth (*Arseniate de bismuth.* Bismuthum arsenicum) ist, dessen Eigenschaften erst noch eine nähere Untersuchung verdienen.

Auf trocknem Wege wird, nach Scheele, der Wißmuth von der Salpetersäure zwar oxydirt, aber nicht aufgelöst. Sonst ist die Arseniksäure dem Wißmuthoxyde näher verwandt, als die Salpetersäure, denn aus der Auflösung des Wißmuths in Salpetersäure schlägt selbst die trockne Arseniksäure einen arseniksauren Wißmuth nieder. Für sich allein schmelzt dieses Salz schwer im Feuer, allein mit einem Zusatz von Kohlenpulver kömmt es leichter in Fluß, und wird zersetzt.

§. 2930.

Die im Wasser gelöste arsenigte Säure äußert keine Wirkung auf den metallischen Wißmuth; auf trocknem Wege verbindet sich zwar etwas arsenigte Säure mit dem Wißmuth, allein diese Verbindung ist kein arsenigtsaurer Wißmuth, sondern besteht aus Wißmuth, verbunden mit etwas metallischem Arsenik, denn die arsenigte Säure verliehrt dabei ihren Sauerstoff.

§. 2931.

Ein molybdänsaurer Wißmuth (*Molybdate de bismuth*. Bismuthum molybdaenicum) läßt sich, nach meinen Versuchen, darstellen, wenn man eine Lösung des molybdänsauren Kali in eine Auflösung des Wißmuths in Salpetersäure schüttet. Der molybdänsaure Wißmuth fällt als ein gelblich-weißes Pulver zu Boden, das im kochenden Wasser sich nicht

löset. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen es auf, konzentrirte Essigsäure aber nicht. Aetzendes Kali bewirkte sogleich eine Zersetzung, und Hydrothionschwefel-Ammoniak ebenfalls. — Der wolframsaure Wißmuth (*Tunstate de bismuth.* Bismuthum wolframicum) ist noch nicht bekannt.

§. 2932.

Das chromiumsaure Kali schlägt, nach meinen Versuchen, aus dem salpetersauren Wismuthe ein schönes gelbes Pulver nieder, welches chromiumsaurer Wißmuth (*Chromate de bismuth.* Bismuthum chromicum) ist. Ob die reine Chromiumsäure auch diesen Niederschlag bewirkt und dem Wißmuthoxyde näher verwandt ist, als die Salpetersäure, verdient erst noch eine nähere Untersuchung.

Trommsdorff a. a. O. S.

§. 2933.

Die Kohlenstoffsäure wirkt zwar nicht auf den metallischen Wißmuth, man kann aber leicht einen kohlenstoffsauren Wißmuth (*Carbonate de bismuth.* Bismuthum carbonicum) erhalten, wenn man salpetersauren Wißmuth durch kohlenstoffsaure Alkalien zersetzt. Der kohlenstoffsaure Wißmuth stellt ein weißes, im Wasser nicht lösliches Pulver dar, das selbst von dem mit Kohlenstoffsäure geschwängerten Was-

ser nicht aufgenommen wird. Im Feuer entweicht die Kohlenstoffsäure leicht, und das Wißmuthoxyd verwandelt sich in ein Glas.

§. 2934.

Die wäßrige Essigsäure wirkt kaum auf den metallischen Wißmuth, und die konzentrirte Essigsäure löst ihn auch in sehr unbedeutender Menge auf, wenn sie anhaltend damit digerirt wird. Leichter erfolgt eine Auflösung, wenn konzentrirte Essigsäure mit kohlenstoffsaurem Wißmuth digerirt wird. Aber auch hier beträgt die Menge des Aufgelösten sehr wenig, und die Säure prädominirt sehr stark. Der Geschmack der Auflösung ist etwas herbe. Durch destillirtes Wasser wird sie nicht getrübt, aber Phosphorsäure schlägt daraus einen phosphorsauren Wißmuth nieder. Es ist mir nicht gelungen, aus dieser Auflösung einen krystallisirten essigsauren Wißmuth (*Acetite de bismuth*. Bismuthum aceticum) darzustellen.

§. 2935.

Die Sauerkleesäure verbindet sich blos mit dem oxydirten Wißmuthe zu einem weißen, pulverartigen, im Wasser nicht löslichen sauerkleesauren Wißmuthe (*Oxalate de bismuth*. Bismuthum oxalicum). Man erhält dieses Salz auch, wenn man die Lösung der Sauerkleesäure in salpetersauren, oder

schwefelsauren, oder essigsauren Wismuth schüttet, und dann scheidet es sich in durchsichtigen, vieleckigen Körnern ab. Im Feuer wird der sauerkleesaure Wißmuth zerstöhrt.

§. 2936.

Der korksaure Wißmuth (*Suberate de bismuth.* Bismuthum subericum), der äpfelsaure Wißmuth (*Malate de bismuth.* Bismuthum malicum), und der citronensaure Wißmuth (*Citrate de bismuth.* Bismuthum citricum) sind nur problematisch bekannt.

§. 2937.

Die Weinsteinsäure greift den metallischen Wißmuth nicht an, allein sie zersetzt den salpetersauren und schwefelsauren Wißmuth, und bildet in diesen Flüssigkeiten eckige kleine Krystalle, die ein weinsteinsaurer Wißmuth (*Tartrite de bismuth.* Bismuthum tartaricum) sind. Auch der essigsaure Wißmuth wird durch die Weinsteinsäure zersetzt.

§. 2938.

Die Galläpfeltinktur schlägt zwar den Wismuth aus allen seinen Auflösungen als ein grünlichgelbes Pulver nieder, allein dieses ist eine Verbindung von Adstringens, Wißmuthoxyd und Gallussäure. Indessen schlägt auch nach meinen Versuchen, die reinste Gallussäure aus dem essig-

sauren und salpetersauren Wißmuth ein gelbliches Pulver nieder, welches reiner gallussaurer Wißmuth (*Gallate de bismuth.* Bismuthum gallaceum) ist. Dieser ist in etwas starker Salpetersäure auflöslich.

§. 2939.

Die Benzoesäure greift den metallischen Wißmuth gar nicht an, aber das Oxyd löst sie, nach meinen Versuchen, leicht auf. Die Auflösung giebt spießigte Krystalle, die ein wahrer benzoesaurer Wißmuth (*Benzoate de bismuth.* Bismuthum benzoicum) sind. An der Luft sind die Krystalle beständig, und bei der Lösung im Wasser scheidet sich ein Theil Wißmuthoxyd daraus ab. Durch Schwefelsäure wird das Salz zersetzt, und auch im Feuer entweicht daraus die Benzoesäure.

Trommsdorff a. a. O. S. 179.

§. 2940.

Die Börnsteinsäure läßt sich mit dem Wißmuthoxyde durch Kochen verbinden, und schießt in blättrigen Krystallen an, die börnsteinsaurer Wißmuth (*Succinate de bismuth.* Bismuthum succinicum) sind. Dieses Salz löset sich, nach Wenzel, im Wasser ohne zersetzt zu werden, und wird im Feuer zerstöhrt.

Stockar de Neufors de Succino a. a. O. §. Wenzel a. a. O. S. 243 f.

§. 2941.

Die Ameisensäure oxydirt, nach Arvidson, den Wißmuth auf nassem Wege etwas, löset ihn aber kaum auf. Auch das Wißmuthoxyd löset sich sehr langsam und in geringer Menge in der Ameisensäure auf, giebt aber doch im Wasser lösliche Krystallen, die ein ameisensaurer Wißmuth (*Formiate de bismuth.* Bismuthum formicicum) sind. Sie werden, ausser der Essigsäure, von allen andern Säuren zersetzt, und im Feuer zerstöhrt.

Arvidson a. a. O. §.

§. 2942.

Die Fettsäure löst, nach Hrn. von Crell, den Wißmuth selbst bei einer langen Digestion nicht auf, aber das Wißmuthoxyd löst sich schon in der Kälte auf, und die Auflösung wird durch Wasser getrübt, keinesweges aber von der Schwefelsäure. Aus der Auflösung des Wißmuths in Salpetersäure schlägt die Fettsäure auch gleich einen fettsauren Wißmuth (*Sebate de bismuth.* Bismuthum sebacicum) nieder.

Von Crell a. a. O. S. 58 f. und S. 65 u. f.

§. 2943.

Das blausaure Kali schlägt, nach Bergman, den salpetersauren Wißmuth gelblich nieder. überflüssig hinzugesetztes blausaures Kali löst aber den Niederschlag wieder

auf, und dieses thut auch die Salpetersäure. Der Niederschlag ist blausaurer Wißmuth (*Prussiate de bismuth.* Bismuthum borussicum) enthält aber immer Eisen, und färbt sich deshalb grünlich. Der blasensteinsaure oder urinsaure Wißmuth (*Urate de bismuth.* Bismuthum uricum) ist noch unbekannt.

Bergman opusc. Vol. II. S. 387 f.

§. 2944.

Die Hydrothionsäure schlägt den Wißmuth aus den Auflösungen in Säuren mit schwarzbrauner Farbe nieder, und färbt auch so alle Wißmuthoxyde und selbst den metallischen Wißmuth; es fragt sich aber noch, ob der Niederschlag ein hydrothionsaurer Wißmuth (*Hydrothionate de bismuth.* Bismuthum hydrothionicum) ist, oder ob es nicht vielmehr eine dreifache Verbindung aus Schwefel, Hydrothionsäure und Wißmuth ist.

§. 2945.

Die Salzsäure wirkt selbst im konzentrirten Zustande nur sehr schwach auf den metallischen Wißmuth; aber bei einem anhaltenden Digeriren des Wißmuths in starker Wärme, mit möglichst konzentrirter Salzsäure, erhält man, nach Monnet, aus der filtrirten Flüssigkeit länglichte, nicht zusammenhängende Krystallen, die

ein salzsaurer Wißmuth (*Muriate de bismuth. Bismuthum muriaticum*) sind. Sie zerfließen an der Luft, werden durch Wasser zersetzt, und verliehren im Feuer zum Theil ihre Säure, zum Theil aber werden sie in Gestalt einer dickflüssigen, zähen, in der Kälte gerinnenden Substanz sublimirt, die man sonst Wißmuthbutter, richtiger aber sublimirtes salzsaures Wißmuth (*Muriate de bismuth sublimé*) nennt. Dieses Salz ist nichts anders als eine Auflösung des Wißmuthoxyds in sehr konzentrirter Salzsäure.

§. 2946.

Eine vollkommene Verbindung des Wißmuths mit der Salzsäure, die keine überschüssige Säure enthält, kann, nach Bucholz, durch doppelte Wahlverwandtschaft erhalten werden, wenn man nähmlich eine in der Kälte bereitete, möglichst gesättigte Auflösung des Wißmuths in Salpetersäure mit einer konzentrirten Lösung des salzsauren Kali vermischt, so schlägt sich ein gesättigter salzsaurer Wißmuth nieder, fährt man mit dem Zusetzen der Lösung des salzsauren Kali fort, so löset sich der Niederschlag wieder vollkommen auf; sammelt man aber den salzsauren Wißmuth im Filtrum, wäscht ihn etwas ab, und trocknet ihn, so löset er sich im Wasser keinesweges, wohl aber in salpetersaurer Salzsäure. Der auf diese Art erhaltene salzsaure Wißmuth verflüchtiget sich im Feuer nur ohngefär zur Hälfte und

hinterläßt eine krystallinisch glänzende Masse, die ziemlich feuerbeständig ist, und nur erst im starken Weißglühfeuer zersetzt wird, wobei sich die Säure verflüchtiget, und das zurückbleibende Wißmuthoxyd in einen glasartigen Zustand übergeht. Sonst läßt sich durch einen Zusatz von Kohle das salzsaure Wißmuthoxyd wiederherstellen, wobei jedoch eine ziemliche Menge salzsaurer Wißmuth sich verflüchtigt, und die Flamme schön ultramarinblau färbt.

Bucholz a. a. O. S. 60. ff.

§. 2947.

Die oxydirte Salzsäure wirkt schnell auf den metallischen Wißmuth, wenn er fein gepülvert in dieselbe geschüttet wird, und verwandelt ihn in salzsaures Wißmuth. Alkalien und Erden zersetzen den salzsauren Wißmuth.

§. 2948.

Die Flußsäure löst den metallischen Wißmuth nicht auf, verbindet sich aber leicht mit dem oxydirten. Die Auflösung besitzt einen süßlich herben Geschmack, und läßt, wenn sie sehr konzentrirt ist, einen flußsauren Wißmuth (*Fluate de bismuth.* Bismuthum fluoricum) als ein weißes Pulver fallen, aus welchem sich in der Hitze die Säure verflüchtigen soll. Sonst ist dieses Salz noch nicht gehörig untersucht.

§. 2949.

Der boraxsaure Wißmuth (*Borate de bismuth*. Bismuthum boracicum) läßt sich nur durch doppelte Wahlverwandtschaft darstellen, indem man eine gesättigte Lösung des boraxsauren Natrum mit salpetersaurem Wismuth vermischt. Die Eigenschaften dieses Salzes sind noch nicht weiter bekannt.

§. 2950.

Nach den bis jetzt vorhandenen Erfahrungen läßt sich die Verwandtschaft der Säuren zu dem Wißmuthoxyd in folgende Reihe anordnen: Gallussäure, Sauerkleesäure, Arseniksäure, Weinsteinsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Flußsäure, Börnsteinsäure, Molybdänsäure, Essigsäure, Kohlenstoffsäure, Blausäure.

Wißmuth und einige andere Körper.

§. 2951.

Die ätzenden feuerbeständigen Alkalien wirken weder auf nassem, noch auf trocknem Wege auf den metallischen Wißmuth, aber das Ammoniak oxydirt ihn bei'm Digeriren auf der Oberfläche etwas, doch nur in so fern die Luft Zugang hat, und nimmt etwas davon in sich. Das kohlenstoffsaure Wißmuthoxyd, so wie auch das durch ätzende Alkalien niedergeschlagene Wiß-

muthoxyd lösen sich, nach Wenzel und Guyton, bei'm Kochen in ätzenden Alkalien vollkommen auf, und werden auch von dem Ammoniak in geringer Menge aufgelöst.

Wenzel a. a. O. S. 292. f. Morveau (Guyton) a. a. O. Th. III. S. 129. 191.

§. 2952.

Die Wirkung der alkalischen und der erdigen Salze auf die metallischen Wißmuthoxyde verdienen erst noch untersucht zu werden. Nach Pott wird in der Hitze das salzsaure Natrum zum Theil zerlegt, und etwas salzsaures Wißmuth aufgetrieben, was aber erst eine Bestätigung bedarf. Das salzsaure Ammoniak wird durch das Wißmuthoxyd in der Hitze vollkommen zerlegt, anfangs entwickelt sich reines Ammoniak, und nachher steigt salzsaurer Wißmuth auf. Ist sehr wenig Wißmuthoxyd vorhanden, so steigt ein Theil unzerlegtes salzsaures Ammoniak mit auf, das sich mit dem salzsauren Wißmuthe verbindet, und ein dreifaches Salz darstellt, welches bei seiner Auflösung im Wasser ein weißes Wißmuthoxyd fallen läßt.

§. 2953.

Das salpetersaure Kali verpufft nur schwach mit dem metallischen Wißmuthe, aber das zurückbleibende Wißmuthoxyd löset sich zum Theil in dem frei gewor-

denen Kali auf. Das oxydirte salzsaure Kali giebt unter dem Hammer mit dem metallischen Wißmuth eine schwache Explosion.

§. 2954.

Weder der Aether, noch der Alkohol, noch die fetten und ätherischen Oele wirken auf den metallischen Wißmuth. Die Wißmuthoxyde lösen sich hingegen bei dem Kochen vollkommen in den fetten Oelen auf, und bilden damit, wie die Bleioxyde, wirkliches Pflaster.

§. 2955.

Der Phosphor scheint sehr wenig Affinität zu dem Wißmuthe zu besitzen, denn Pelletier suchte vergebens sowohl durch unmittelbares Zusammenbringen von Phosphor und geschmolzenem Wißmuth, als auch durch Schmelzen des Wißmuths mit glasartiger Phosphorsäure und Kohle eine Verbindung zu bewirken. Der Phosphor entwich immer sehr schnell, und das Metall floß zusammen, ohne damit eine Verbindung einzugehen, denn es behielt Korn, Glanz und andere Eigenschaften unverändert bei. Indessen glaubt Pelletier doch, daß sich ohngefähr 0,04 Phosphor mit dem Wißmuth verbunden habe; schwerlich verdient es aber den Namen eines Phosphorwißmuths.

§. 2956.

Der Schwefel hingegen verbindet sich desto leichter mit dem Wißmuthe, allein er verhindert dessen Leicht-

flüssigkeit. Wenn man gleiche Theile Schwefel und Wißmuth in einem bedeckten Tiegel bei gehörigem Feuer schmilzt, so erhält man einen schwarzgrauen, glänzenden Schwefelwißmuth (*Sulfure de bismuth.* Bismuthum ſulphuratum), der bei vorsichtiger und langsamer Abkühlung sich in schöne Nadeln krystallisirt, die oft blau und roth angelaufen sind. Um die Krystallisation gut zu erhalten, stößt man während dem Erkalten die auf der Oberfläche gebildete Rinde durch, und gießt den noch flüßigen Theil ab, worauf dann in der entstandenen Höhlung sich die schönste Krystallisation zeigt. Schmilzt man vier Theile Schwefel mit einem Theile Wißmuth, so ist der entstandene Schwefelwißmuth viel leichtflüßiger, giebt aber keine so schöne Krystallisation, als der vorige.

§. 2957.

Durch gelindes Rösten läßt sich der Schwefel wieder abscheiden, der Wißmuth bleibt aber im oxydirten Zustande zurück. Bei der Digestion mit Salpetersäure wird das Metall aufgelöst, und der Schwefel bleibt zurück. Der Schwefelwißmuth wird häufig in der Natur angetroffen.

§. 2958.

Auch das Schwefelkali und das Schwefelnatrum lösen auf trocknem Wege den Wißmuth auf, und aus der Auflösung in allen Säuren wird der Wißmuth

durch die Hydrothionschwefelalkalien mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Eine Verbindung des Wißmuths mit Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff kennt man noch nicht.

Wißmuth und andere Metalle.

§. 2959.

Gold und Wißmuth verbinden sich im Flusse leicht und in allen Verhältnissen mit einander, aber schon eine geringe Menge Wißmuth macht das Gold an Farbe bleich, spröde und brüchig. Die Verbindung muß sehr innig seyn, denn sie besitzt eine größere Dichtheit, als sie der Berechnung zu Folge haben sollte. In der Hitze bei'm Zugange der Luft oxydirt sich der Wißmuth, verwandelt sich in Glas, und hinterläßt das Gold im reinen metallischen Zustande. Der metallische Wißmuth schlägt das Gold aus allen Auflösungen in Säuren metallisch nieder.

§. 2960.

Auch mit der Platina verbindet sich der Wißmuth leicht, und wenn des letztern viel ist, so schmelzt auch die Mischung im Feuer leicht. Sonst ist es der Fall wie bei'm Golde, die Platina verliehrt durch die Verbindung mit dem Wißmuth ihre Dehnbarkeit, wird brüchig und spröde. An der Luft läuft sie nach einiger

Zeit gelb an, wird dann purpurfarben, und endlich schwärzlich. Wenn man die Mischung schmilzt und lange im Feuer stehen läßt, so fällt ein Theil Platina, mit sehr wenig Wißmuth verbunden, zu Boden, und der darüber stehende Theil ist Wißmuth, der einen geringen Platina-Hinterhalt besitzt. Schmilzt man die wißmuthhaltige Platina im starken Feuer bei'm Zugange der Luft, so wird der Wißmuth oxydirt und verglast, allein es hält sehr schwer, die letzten Antheile desselben von der Platina wieder zu trennen, weil sie in dem Maaße, wie der Wißmuth entweicht, an Schwerflüssigkeit zunimmt.

§. 2961.

Das Silber macht der Wißmuth ebenfalls spröde, und glanzlos, sonst schmelzt das Gemisch ziemlich leicht. Es hat eine größere Dichtigkeit, als es der Berechnung zu Folge haben sollte. Bei'm Zugange der Luft und in einem gehörigen Feuer läßt sich der Wißmuth durch Verglasen davon ebenfalls wieder abscheiden.

§. 2962.

Aus der Auflösung in Salpetersäure, und wahrscheinlich auch aus andern Säuren, wird das Silber durch den Wißmuth niedergeschlagen, anfangs in metallisch-glänzender Gestalt, nachher aber als ein grau-

lich-weißer, lockerer Niederschlag, der ein sehr unvollkommenes Silberoxyd zu seyn scheint.

§. 2963.

Wenn man Schwefelwißmuth (§. 2961) mit metallischem Silber zusammenschmilzt, so scheidet sich der Wißmuth ab, und die darauf sitzende Schlacke ist Schwefelsilber; der Schwefel ist also dem Silber näher verwandt, als dem Wißmuth.

§. 2964.

Quecksilber und Wißmuth verbinden sich sehr leicht mit einander, und geben schon, ohne zu schmelzen, ein Wißmuthamalgama. Da der Wißmuth das Quecksilber nicht sehr dickflüssig macht, wenn er demselben nur in geringer Menge zugesetzt wird, so wird öfters das käufliche Quecksilber mit Wißmuth verfälscht, von welchem es sich aber leicht durch Destillation reinigen läßt. Zwei Theile Quecksilber und ein Theil Wißmuth geben bei dem Schmelzen ein Amalgama, das, wenn es ganz langsam erkaltet, in vierseitigen Pyramiden krystallisirt, die sich bisweilen zu Octaedern verbinden. Läßt man das Amalgama schnell erkalten, so giebt es nur eine blättrige Gerinnung.

§. 2965.

Aus der Auflösung in Salpetersäure, und wahrscheinlich auch in andern Säuren, wird das Quecksilber durch den Wißmuth metallisch niedergeschlagen.

Durch Destillation erhält man aus dem ätzenden salzsauren Quecksilber mit Wißmuthe metallisches Quecksilber und sublimirten salzsauren Wißmuth.

§. 2966.

Mit dem Schwefel ist der Wißmuth näher verwandt, als das Quecksilber. Wenn man daher geschwefeltes Quecksilber, oder Zinnober mit metallischem Wißmuth einer Destillation unterwirft, so erhält man Schwefelwißmuth, und das Quecksilber geht metallisch über.

§. 2967.

Blei und Wißmuth verbinden sich im Flusse sehr leicht mit einander, das Gemisch ist aber spröde, auch härter als das Blei, und leichtflüßiger, auch weißer von Farbe. Um beide zu trennen, darf man das Gemisch mit Salpetersäure erhitzen und zur Trockne abrauchen, beide Metalle werden oxydirt, und durch Digestion mit destillirtem Essig löset sich das Bleioxyd auf, und läßt das Wißmuthoxyd zurück.

§. 2968.

Aus der Auflösung des Bleies in den Säuren scheidet es der Wißmuth nicht ab, vielmehr wird der Wißmuth aus seiner Auflösung in Salpetersäure durch das Blei als ein schwärzliches Pulver niedergeschlagen, welches beinahe metallischer Wißmuth ist. Auch hat

der Schwefel gegen das Blei eine stärkere Verwandtschaft, als der Wißmuth, und dieser zerlegt daher das Schwefelblei auf trocknem Wege nicht, sondern der Schwefelwißmuth läßt sich durch Blei zersetzen.

Nickel.

§. 2969.

Der Nickel (*Nickel.* Niccolum) ist zuerst von Cronstadt (1751) als ein eignes Metall entdeckt worden, und Bergmann hat vorzüglich (1775) seine Eigenschaften näher untersucht, und die ältere Meinung widerlegt, daß es ein Gemisch mehrerer Metalle sei. Zwar hat neuerdings Leblanc einige Versuche erzählt, die beweisen sollen, daß er kein eignes Metall sey; allein sie sind bereits durch andere Erfahrungen schon wieder entkräftet worden. Die Schwierigkeit der Darstellung eines reinen Nickels hat Veranlassung zu mancherlei Irrthümern gegeben, und manche derselben sind in der That noch nicht gehörig aufgedeckt. Wir wollen hier zuerst die Eigenschaften des möglichst reinen Nickels abhandeln, seine Verbindung mit andern Körpern betrachten, und nachher die Darstellung eines möglichst reinen Nickels lehren.

In der Natur findet man den Nickel gediegen (?), verkalkt als Nickelocher, und am häufigsten vererzt als Kupfernickel (mit Eisen, Kobalt, Arsenik und Schwefel.)

Untersuchung, ob der sogenannte Kupfernickel eine Art von Halbmetall sey; in Justi's chymisch. Schriften. B. I. S. 49. Versuch mit einer Erzart von lockern Kobaltgruben im Kirchspiele Farila, in Helsingeland, von Axel Friedr. Cronstedt, in den Abhandl. der königl. schwed. Academ. der Wissensch. B. XIII. Jahr 1751. S. 293. und Fortsetzung dieser Versuche ebendas. B. XVI. Jahr 1754. *Petr. Pogaretsky* dissert. de semimetallo Nickel. Lugd. Batav. 1765. 4. Abhandlung von dem englischen Blaufarbenkobalte, und einer neuentdeckten halbmetallischen Substanz, dem Nickel, welche dieser in sich enthält, in Schrebers Sammlung Th. III. S. 156. *Torbern. Bergman* resp. *Io. Afzel Arvidson*, de Niccolo, Upsal. 1775. 4. und in seinen *Opuscul. phys. chem.* Vol. II. S. 231. Vol. III. S. 459. ff. Vol. IV. S. 371. ff. Macquers chym. Wörterb. 2. Ausgab. Art. Nickel. Rapport fait à la classe des sciences mathématiques et physiques, le 6 thermidor an 7, par le cit. *Deyeux* sur des notes relatives au Nickel, présentees par le cit. *Leblanc*, in den Annal de chem. Tom. XXXI. S. 274. ff. übersetzt in von Crells chem. Annal. 1800. B. S. 518. f. *Fourcroy* System. des connoiss. Tom. V. S. 150. ff.

§. 2970.

Der Nickel hat im möglichst reinen Zustande, denn ganz rein hat man ihn vielleicht noch nicht dargestellt, eine graulichweiße Farbe, die sich etwas ins

Gelbliche ziehet, und ein körniges Gewebe. Wenn das Metall sehr unrein ist, so ist das Gewebe blättrig. Das specifische Gewicht des Nickels ist, nach Bergman, 9,000 bis 9333, nach Guyton aber nur 7,807. In Rücksicht der Härte folgt es auf das Eisen. Geruch und Geschmack besitzt es weder so, noch wenn es gerieben wird.

§. 2971.

Der Nickel wird vom Magnete gezogen, man weiß es aber noch nicht ganz bestimmt, ob ihm diese Eigenschaft für sich zukömmt, oder ob sie vom Eisen herrühret, von dem es so äußerst schwer zu befreien ist. Gewöhnlich ist dies Metall sehr spröde, aber, nach Bergman, doch halb streckbar. An der Luft wird es etwas dunkler, und in feuchter Luft sahe ich es öfters hin und wieder mit einem schönen grünen Nickeloxyd sich bedecken.

§. 2972.

Im Feuer schmelzt der Nickel sehr schwer, und er ist um so strengflüssiger, je reiner er ist. Bergman schätzt die Hitze eben so groß, als die, wobei das Eisen schmelzt. Bei dem Zugange der Luft oxydirt er sich im Feuer, aber sehr schwer. Leichter wird er durch salpetersaures Kali im Feuer oxydirt, es entsteht indessen nur ein schwaches Verpuffen. Der Rückstand enthält Kali und ein schönes grünes Nickeloxyd, (*Oxide de*

Nickel. Oxydum niccoli) das sich durch Auswaschen von dem Kali befreien läßt. Dieser Nickeloxyd fließt im starken Feuer zu einem röthlichen Glase, und färbt das boraxsaure Natrum im Fluße hyacinthfarben, wenn aber das Oxyd Kobalt enthält, so ist die Farbe blau. Auch phosphorsaures Natrum und trockne Phosphorsäure schmelzen mit dem Nickeloxyde zu hyacinthfarbigen Gläsern, die während dem Schmelzen wenn sie mit Nickeloxyde gesättiget sind, blutroth aussehen, aber bei dem Erkalten gelblich werden. Bei'm anhaltenden Schmelzen und zugesetzten salpetersauren Kali verliehren sie ziemlich die Farbe wieder.

§. 2973.

Das Nickeloxyd läßt sich im starken Schmelzfeuer mit kohlenstoffhaltigen Substanzen wieder herstellen, es ist aber dazu allemahl noch ein Schmelzungsmittel (Fluß) nöthig; gewöhnlich versetzt man einen Theil Nickeloxyd mit zwei Theilen kohligen Kali (schwarzen Fluß) und schmilzt es in einem mit Kochsalz bedeckten Schmelztiegel bei sehr heftigem Feuer zusammen.

§. 2974.

Ob das Nickeloxyd verschiedener Grade der Oxydation fähig sey, weiß man noch nicht; bis jetzt kennt man es nur in dem Zustande eines grünen Oxydes, und hat das Verhältniß des Sauerstoffs in diesem Zustande noch nicht genau bestimmen können.

Nickel und Säuren.

§. 2975.

Die Schwefelsäure wirkt im konzentrirten Zustande und in der Siedhitze auf den Nickel, es entwickelt sich viel schweflige Säure, und bleibt eine graue Masse zurück, die sich im Wasser vollkommen löset, und demselben eine schöne Farbe ertheilt. Wird diese Lösung verdunstet, so erhält man blättrige Krystalle von einer blassen, smaragdgrünen Farbe, oder auch wohl, nach Leblanc, sehr dicke lange, vierseitige Säulen mit schräg abgeschnittenen Enden, die schwefelsaurer Nickel (*Sulfate de Nickel.* Niccolum sulphuricum) sind. Eben so leicht löset sich, nach Bergman, das Nickeloxyd in der Schwefelsäure auf, und bildet damit schwefelsauren Nickel. Der Geschmack dieses Salzes ist herbe, zusammenziehend, im Feuer schmelzt es verliehrt erst das Krystallisationswasser, und dann alle Säure. Das zurückbleibende Nickeloxyd läßt sich im Feuer auf die vorhin angezeigte Art (§. 2974.) wieder herstellen.

Die Wirkung der schwefligten Säure auf den Nickel ist noch unbekannt.

§. 2976.

Die feuerbeständigen Alkalien, und wahrscheinlich auch die Erden schlagen den Nickel aus der Lösung des schwefelsauren Nickels als ein weißgrünes Pulver nie-

der, und dieses enthält Kohlenstoffsäure, wenn die Alkalien nicht ätzend sind. Ammoniak hingegen macht anfangs auch einen blaßgrünen Niederschlag, färbt ihn aber nachher blau, und löst ihn, wenn es im Uebermaße zugesetzt wird, mit einer vortrefflich blauen Farbe wieder auf.

§. 2977.

Die Salpetersäure löset in der Wärme den metallischen Nickel unter Entwickelung von Salpetergase leicht auf, und das Nickeloxyd löset sich auch schon in der Kälte auf. Die Auflösung hat eine blaulich grüne Farbe, und schießt zu rhomboidalischen blaulichen Krystallen an, die in feuchter Luft zerfließen. Dieser salpetersaure Nickel (*Nitrate de Nickel*, Niccolum nitricum) wird im Feuer zersetzt, und hinterläßt ein grünes Nickeloxyd. Auch in warmer Luft verliehren die Krystalle ihr Krystallisationswasser und verwittern. Die Alkalien schlagen aus der Lösung des salpetersauren Nickels, nach Bergman, einen Nickeloxyd nieder, der 28 Procent Zuwachs am Gewichte hat, und der durch kohlenstoffsaure Alkalien erhaltene Präcipitat hat 35 Procent Zuwachs. Ob die Schwefelsäure oder die Salpetersäure dem Nickeloxyde näher verwandt sey, ist noch nicht genau bestimmt.

§. 2978.

Von der Phosphorsäure wird der Nickel kaum etwas angegriffen, und das Nickeloxyd giebt damit kaum

eine grünlich gefärbte Auflösung; indessen schmelzen beide auf trocknem Wege zusammen (§. 2973.) Man kennt aber diesen phosphorsauren Nickel (*Phosphate de nickel.* Niccolum phosphoricum) noch nicht weiter. Eben so wenig kennt man die Wirkung der phosphorigen Säure auf das Nickeloxyd.

§. 2979.

Die Arseniksäure greift bei dem Digeriren auf nassem Wege den metallischen Nickel an, und giebt damit eine grüne Auflösung, es sondert sich aber viel grünes Pulver ab, das ein arsenigtsaurer Nickel (*Arsenite de nickel.* Niccolum arsenicosum) ist, weil die Arseniksäure durch den Nickel zum Theil zersetzt wird. Im gelinden Feuer läßt sich die arsenigte Säure wieder scheiden. Wenn man, nach Scheele, einen Theil Nickeloxyd mit zwei Theilen trockner Arseniksäure der Destillation unterwirft, so kömmt die Mischung in Fluß, es steigt trockne arsenigte Säure auf, und im Rückstande findet man eine gelbliche, in verschiedentliche Aeste ausgewachsene Masse, die, mit Wasser übergossen, einen Rückstand läßt, den Scheele für arseniksauren Nickel (*Arseniate de nickel.* Niccolum arsenicicum) hält. Sonst schlägt die Arseniksäure den Nickel aus seinen Auflösungen in andern Säuren nicht nieder.

§. 2980.

Das molybdänsaure Kali bringt, nach meinen Versuchen, in einer Lösung des salpetersauren Nickels einen

grünlichweißen Niederschlag hervor, der ein molybdänsaurer Nickel (*Molybdate de nickel.* Niccolum molybdaenicum) ist. Im kochenden Wasser ist dieses Salz löslich, und wird daraus durch Alkohol wieder niedergeschlagen. Aetzende Alkalien zersetzen es, und, im Uebermaaße zugesetzt, lösen sie den Niederschlag wieder auf. Salzsäure löst es auf und zersetzt es. Die Farbe des brennenden Alkohols wird durch molybdänsauren Nickel nicht verändert.

§. 2981.

Die Wirkung der Wolframsäure und der Chromiumsäure auf den Nickel und das Nickeloxyd sind noch nicht bekannt. Ein kohlenstoffsaurer Nickel (*Carbonate de nickel.* Niccolum carbonicum) läßt sich durch Niederschlagung des Nickeloxydes aus den Säuren durch kohlenstoffsaure Alkalien darstellen.

§. 2982.

Die Essigsäure löset das Nickeloxyd in der Wärme auf, und giebt damit eine Auflösung, die eine grüne Farbe besitzt, und in grünen rautenförmigen Krystallen anschießt, die ein essigsaurer Nickel (*Acetite de nickel.* Niccolum aceticum) sind.

§. 2983.

Die Verbindung der Sauerkleesäure mit dem Nickeloxyde stellt ein weißgrünes, im Wasser kaum lösliches

Pulver

Pulver dar. Man erhält diesen sauerkleesauren Nickel Oxalate de nickel. Niccolum oxalicum) durch Digestion der im Wasser gelösten Sauerkleesäure mit Nickel oder Nickeloxyd Im Feuer wird das Salz zersetzt. Sonst scheidet die Sauerkleesäure den Nickel aus allen seinen Auflösungen in den Säuren ab.

§. 2984.

Der korksaure Nickel (*Suberate de nickel.* Niccolum subericum); der äpfelsaure Nickel (Malate de nickel); Niccolum malicum); der zitronensaure Nickel (*Citrate de nickel.* Niccolum citricum) und der weinsteinsaure Nickel (*Tartrite de nickel.* Niccolum tartaricum) sind nur problematisch bekannt.

§. 2985.

Das Galläpfeldekokt schlägt den Nickel aus seiner Auflösung in Salpetersäure, mit einer weißlichgelben Farbe nieder, der Niederschlag ist aber höchst wahrscheinlich kein reiner gallussaurer Nickel (*Gallate de nickel.* Niccolum gallaceum), sondern eine Verbindung von Gallussäure, Nickeloxyd und Gerbestoff.

§. 2986.

Der metallische Nickel wird, nach meinen Versuchen, von der Benzoesäure gar nicht angegriffen, das Nickeloxyd löset sich aber darinne auf nassem Wege auf. Die

Auflösung sieht blaßgrünlich aus, und liefert bei dem Verdunsten keine Krystalle, sondern eine blättrige Masse, die an der Luft verwittert, und einen benzoesauren Nickel (*Benzoate de nickel.* Niccolum benzoicum) darstellt. Im Wasser löset sich dieses Salz leicht, zum Theil auch im Alkohol, und durch Alkalien wird es zersetzt.

Trommsdorff a. a. O. S. 182.

§. 2987.

Der börnsteinsaure Nickel (*Succinate de nickel.* Niccolum succinicum), der milchzuckersaure Nickel (*Sacholate de nickel.* Niccolum sacholacticum) sind unbekannt. Ein ameisensaurer Nickel (*Formiate de nickel.* Niccolum formicicum) läßt sich, nach Arvidson, durch Digestion der Ameisensäure mit Nickeloxyde darstellen. Dieses Salz bildet fadenförmige, grüne, schwerlösliche Krystalle, die bei der Destillation zersetzt werden.

Arvidson a. a. O.

§. 2988.

Die Fettsäure greift, nach Herrn von Crell, den Nickel auf nassem Wege bei der Digestion nicht an, wohl aber löset sie das Nickeloxyd mit einer grünen Farbe auf. Die Auflösung wurde weder durch die Schwefelsäure, noch Salzsäure getrübt. Sonst ist die-

ser fettsaure Nickel (*Sebate de nickel* Niccolum sebacicum) nicht näher untersucht worden.

Von Crell a. a. O. Th. 4. S. 60.

§. 2989.

Das blausaure Kali bringt in den Auflösungen des Nickels, in den Säuren einen weißlichgrünen Niederschlag hervor, der durch das Austrocknen braun wird, und den blausauren Nickel *Prussiate de nickel.* Niccolum borussicum) enthält. — Die Wirkungen der Blasensteinsäure und der Hydrothionsäure auf den Nickel und das Nickeloxyd müssen erst noch untersucht werden.

§. 2990.

Die Salzsäure löset den metallischen Nickel und das Nickeloxyd beide in der Wärme, jedoch etwas langsam, auf. Die Auflösung ist schön grün, und giebt durch's Abrauchen und Krystallisiren einen salzsauren Nickel (*Muriate de nickel.* Niccolum muriaticum), der in rhomboidalischen, länglichten, achtseitigen, smaragdgrünen Krystallen anschießt, die frisch leicht zerfließen, in trockner und warmer Luft aber verwittern, und ihre Säure verliehren. Auch im Feuer entweicht die Säure leicht. Alle Alkalien und wahrscheinlich auch die Erden zersetzen dieses Salz. Die Wirkung der oxydirten Salzsäure auf das Nickeloxyd ist noch unbekannt.

§. 2991.

Die Flußsäure wirkt nicht auf den Nickel, löset aber das Nickeloxyd langsam auf, und giebt damit grüne Krystallen, die ein flußsaurer Nickel (*Fluate de nickel.* Niccolum fluoricum) sind, und erst eine nähere Untersuchung verdienen.

§. 2992.

Die Boraxsäure scheint auf nassem Wege, weder auf den Nickel, noch auf das Nickeloxyd zu wirken. Wenn man aber in eine Auflösung des Nickels in Salpetersäure eine gesättigte Lösung von boraxsaurem Natrum schüttet, so fällt ein boraxsaurer Nickel (*Borate de nickel.* Niccolum boracicum), als ein schwerlösliches Pulver zu Boden. Im Feuer schmelzt dieses Salz zu einem hyacinthfarbenen Glase, das man auch erhalten kann, wenn man trockne Boraxsäure mit Nickeloxyde schmelzen läßt.

Die Verwandtschaften der Säuren zu dem Nickeloxyde sind noch zu wenig bestimmt, als daß wir ihre Stufenfolge hier aufstellen könnten.

Nickel und einige andere Körper.

§. 2993.

Die feuerbeständigen Alkalien wirken auf nassem Wege nicht auf den Nickel, aber das Nickeloxyd lösen sie in sehr geringer Menge auf. Das Ammoniak hinge-

gen löset das Nickeloxyd in ziemlicher Menge auf, die Auflösung besitzt eine vortreffliche dunkle Farbe, und stellt ein Nickelammoniak (*Niccolum ammoniacale*) dar. In der Wärme verdunstet das Ammoniak wieder und läßt das Nickeloxyd fallen.

§. 2994.

Die Wirkungen der Salze auf den Nickel sind noch ganz unbekannt, das salpetersaure Kali verpufft damit, wie schon vorhin erzählt, aber der salzsaure Ammoniak wird dadurch nicht zersetzt, auch nicht durch das Nikkeloxyd.

§. 2995.

Der Schwefel verbindet sich im Flusse leicht mit dem Nickelmetalle, der Schwefelnickel (*Sulfure de nickel.* Niccolum sulphuratum) stellt eine spröde, harte, rothgelbe Masse dar, die im Feuer helle Funken von sich giebt. Wenn das Gemische bei'm Rösten ruhig im Feuer stehen bleibt, so bilden sich auf der Oberfläche schöne grüne, korallenzinkenförmige, klingende Aeste.

§. 2996.

Das Schwefelkali löset im Flusse das Nickelmetall auf, und giebt damit eine grünlichgelbe Masse. Wenn man sie mit Wasser kocht, so löset sie sich zum Theil, und setzt bei'm Erkalten ein Gemisch von Schwefel und

Nickel ab, welches auch durch Säuren daraus geschieden werden kann.

§. 2997.

Nach Pelletier verbindet sich auch der Phosphor leicht mit dem Nickel, und nimmt davon eine beträchtliche Menge in sich. Der Phosphornickel (*Phosphure de nickel.* Niccolum phosphoratum) hat einen faserigen Bruch, eine ziemlich weiße Farbe, und wird vor dem Löthrohre wieder zerstöhrt, wobei der Phosphor verbrennt, so wie sich der Nickel oxydirt. Man kann diesen Phosphornickel am besten erhalten, wenn man Nickelmetall mit Phosphorglase und Kohle zusammenschmilzt, sonst aber auch durch eine unmittelbare Verbindung, indem man Phosphor auf geschmolzenen Nickel trägt.

Pelletier a. a. O.

Nickel und andere Metalle.

§. 2998.

Das Gold verbindet sich im Flusse leicht mit dem Nickelmetalle, und wird dadurch weiß und spröde. Durch die Oxydation im Feuer kann es davon getrennt werden. Ob das Gold durch den metallischen Nickel aus seinen Auflösungen in den Säuren niedergeschlagen wird, ist noch nicht untersucht worden.

§. 2999.

Mit der Platina verbindet sich, nach Cronstedt, der Nickel im Flusse ebenfalls leicht. Auch mit dem Silber verbindet er sich im Feuer leicht, ohne daß er dessen Geschmeidigkeit und Farbe merklich änderte. Der Nickel, der noch Kobalt enthält, geht mit dem Silber keine Verbindung ein. Durch's Verpuffen mit salpetersaurem Kali kann er leicht wieder von dem Silber geschieden werden, weil dadurch der Nickel oxydirt wird, das Silber aber metallisch zurückbleibt. Aus der Auflösung in Salpetersäure fällt der Nickel das Silber in metallischer Gestalt, auch nimmt er aus dem Schwefelsilber im Flusse den Schwefel in sich, und scheidet das Silber ab.

§. 3000.

Man hat noch kein Nickelamalgama darstellen können, und weder in der Kälte noch in der Hitze ist das Quecksilber eine Verbindung mit dem Nickel eingegangen. Aus dem Zinnober nimmt der Nickel den Schwefel in sich, und macht das Quecksilber frei. Auch aus den Auflösungen in den Säuren wird das Quecksilber höchst wahrscheinlich durch den Nickel metallisch abgeschieden.

§. 3001.

Mit dem Bleie geht der möglichst reine Nickel allerdings auch eine Verbindung ein, die aber noch nicht

näher untersucht ist — Mit dem Wißmuth verbindet sich, nach Cronstedt, der Nickel zu einem spröden, blättrigen Metallgemische. Sonst sind die Verhältnisse des Bleies und des Wißmuths, in Rücksicht der Säuren und des Schwefels, noch nicht gehörig bekannt.

* * *

§. 3002.

Da unter allen Metallen der Nickel eins derjenigen ist, die eine sorgfält'ge weitere Untersuchung bedürfen, da man noch nicht einmal weiß, ob die vorhin angeführten Eigenschaften auch alle dem reinsten Nickel zukommen werden, so ist es nöthig, uns genau mit dem bekannt zu machen, was ältere Scheidekünstler lieferten, und welche Wege sie einschlugen, ein reines Metall zu gewinnen. Wir glauben, dieses hier um so nöthiger zu haben, weil wir in der angewandten Chemie nicht wieder auf den Nickel zurückkommen werden, da er weder im Großen ausgeschieden, noch sonst eine technische Anwendung davon gemacht wird.

§. 3003.

Cronstedt war, wie schon gesagt, der erste, der die Ausscheidung des Nickels lehrte, und ihn aus dem Kupfernickel darstellte, und als eine eigene Substanz aufführte. Um den Nickel aus den Nickelerzen, vorzüglich dem Kupfernickel, darzustellen, wird das Erz

zuerst geröstet, wobei der Schwefel und ein großer Theil Arsenik (als arsenigte Säure) entweichen, und die Hälfte des Gewichts verlohren gehet. Je reichhaltiger das Erz ist, desto grüner ist die Farbe des Rückstandes. Man vermengt nun das geröstete Erz mit zwei Theilen kohligem Kali (schwarzem Flusse, schüttet das Gemenge in einen Schmelztiegel, bedeckt es mit salzsaurem Kali, und schmilzt es nun vor dem Gebläse in einem starken Feuer zusammen. Nach dem Erkalten findet man (auf dem Boden des Tiegels, unter den Schlacken, die braun, schwarz und blau aussehen) das Nickelmetall, das, nach der verschiedenen Reichhaltigkeit des Erzes, 0,10 und 0,20, und höchstens 0,50 Theile beträgt. Das auf diese Art erhaltene Metall ist der Cronstedtsche Nickel (Nickelkönig), der, wenn das Erz auch noch so lange geröstet war, noch einen beträchtlichen Antheil Schwefel und Arsenik, außerdem auch noch Kobalt und vieles Eisen enthält. Das verschiedene Verhältniß dieser fremden Beimischungen ist nun Ursache, daß das Nickelmetall so viele Verschiedenheiten im Bruch, Gefüge, Farbe und andere Eigenschaften zeigt.

§. 3004.

Bergman versuchte nun diesen Cronstedtschen Nickel zu reinigen, er erreichte aber, ohngeachtet der unsäglichen angewandten Mühe, seinen Zweck nicht ganz vollkommen, und es gehörte eine unglaubliche Geduld

und viel Scharfsinn dazu, um nur die Versuche so lange anhaltend fortzusetzen, um bis auf diesen Punkt zu kommen. Zuerst röstete Bergman diesen Nickel, und reducirte ihn, und zwar sechsmal hintereinander. Jede Röstung dauerte vierzehen Stunden. Jedesmal stiegen weiße und arsenikalische Dämpfe auf, deren Verflüchtigung durch einen Zusatz von Kohlenstaub sehr befördert wurde. Das Metall hatte bei diesen weitläuftigen Arbeiten sehr am Gewichte abgenommen, allein es wurde noch immer vom Magnete gezogen.

§. 3005.

Da der Schwefel und das Schwefelkali, wegen ihrer Verwandtschaft zum Eisen, Mittel abgeben, dieses von andern Metallen zu befreien, so nahm nun Bergman hierzu seine Zuflucht. Als der Cronstedtsche Nikkel mit Schwefel und etwas boraxsaurem Natrum geschmolzen ward, erhielt er eine rothgelbliche Masse, die am Gewicht etwas mehr wie noch einmal so viel, als das angewandte Metall, am Gewichte betrug. Er verschlackte nun die Hälfte dieser Masse, und versetzte sie dann mit dem andern Theile der nicht verschlackten Masse, und setzte dann wieder die Röstung vier Stunden lang fort, wobei durch einen Zusatz von Kohlenstaub der Arsenik vertrieben wurde, er erhielt ein hellgrünes Oxyd, das bei der Reduktion ein Metall gab, das halb streckbar war, aber stark von dem Magnete gezogen wurde. Die Vererzung mit Schwefel, Rö-

stung und Wiederherstellung wurde auch öfters wiederholt, aber das Eisen konnte durchaus nicht ganz abgeschieden werden. Eben so wenig wurde durch die Behandlung mit Schwefelalkalien ausgerichtet.

§. 3006.

Hierauf nahm Bergman seine Zuflucht zum salpetersauren Kali. Ein Theil des unreinen metallischen Nickels wurde auf zwölf Theile geschmolzenes salpetersaures Kali geworfen, worauf sich bald ein starker arsenikalischer Dampf erhob; die Wände des Schmelztiegels wurden mit einer blauen Kobaltrinde überzogen, und auf dem Boden des Tiegels blieb eine ziemliche Masse. Diese letztere wurde abermals mit zwölf Theilen salpetersaurem Kali eine Stunde lang im Flusse erhalten; auch hier wurden die Wände des Tiegels wieder blau gefärbt, und auf dem Boden blieb wieder eine grünliche Masse, die sich aber sehr verringert hatte. Bei einem dritten Zusatz einer gleichen Menge des salpetersauren Kali blieb eine graue Masse zurück, aus der Bergman mit schwarzem Flusse kein Metall erhalten konnte. Bei einer zweiten ähnlichen Bearbeitung wurde der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, aber das zurückbleibende grüne Oxyd ließ sich nicht wieder herstellen. Bei einem dritten ähnlichen Versuche gab jedoch das grüne ausgewaschene Pulver mit der Hälfte schwarzen Fluß, einem Achttheil Kalk und eben so viel boraxsaurem Kali behandelt, ein gelblichweißes Metall,

dessen specifisches Gewicht 9,000 betrug. Der mit dem Nickel vermischte Kobalt ließ sich auf diese Art durch salpetersaures Kali trennen, keinesweges aber das Eisen.

§. 3007.

Da das salzsaure Ammoniak ein gutes Mittel zur Ausscheidung des Eisens ist, wie wir in der Folge sehen werden, so versuchte Bergman auch dieses zur Abscheidung des Eisens aus dem Nickel. Er sublimirte einen Theil durch salpetersaures Kali vom Kobalte befreiten Nickel mit zwei Theilen salzsaurem Ammoniak, er erhielt dadurch ein aschgraues und ein weißes Sublimat, und der Rückstand bestand aus zwei Lagen. Die obere Lage war gelb, schuppig, glänzend, und gab, mit boraxsaurem Natrum geschmolzen, ein hyacinthfarbenes Glas ohne Metall, welches an der Luft feucht wurde, eine dickliche Konsistenz erhielt und eine grüne Farbe annahm; da sie ausgelaugt wurde, blieb ein Pulver zurück, welches sich wie ein Nickeloxyd verhielt; die wässrige grüne Auflösung wurde mit Ammoniak blau, ohne eine Spur von Eisen zu zeigen. Die untere Lage bestand aus einem rostfarbigen Nickeloxyde, der nur wenig Salzsäure enthielt. Dieses Oxyd lieferte bei der Reduktion ein sprödes Metall, welches kaum vom Magnete gezogen wurde. Dieses Metall wurde nun noch viermal mit salzsaurem Ammoniak aufgetrieben und jedesmal die untere Lage wiederhergestellt.

Nach der letzten Wiederherstellung wurde endlich ein sprödes, weißes Metall erhalten, das zwar noch schwach, aber doch immer noch ein wenig von dem Magnete gezogen wurde. Uebrigens bemerkt Bergman, daß jedes Sublimat sehr weiß gewesen sey. und mit der Galläpfeltinktur gar keine Spur von Eisen gegeben habe.

§ 3008.

Hierauf stellte Bergman verschiedene Versuche zur Reinigung des Nickels auf dem nassen Wege an, und beschäftigte sich vorzüglich mit der Auflösung des Cronstedtschen Nickels in Salpetersäure. Als er den trocknen salpetersauren Nickel, mit Kohlenstaub vermengt, glühete, so entwickelten sich daraus eine große Menge Arsenikdämpfe, und die Desoxydation lieferte ein graues, halbstreckbares Metall, welches aber doch noch vom Magnete gezogen wurde. Nach viermaliger Auflösung in Salpetersäure und Wiederherstellung war das erhaltene Metall doch noch magnetisch, und die fünfte Kalzination des salpetersauren Nickels hinterließ so wenig Oxyd, daß die Wiederherstellung nicht unternommen werden konnte. Bei jeder Oxydation des Nickels durch die Salpetersäure verflüchtigte sich ein Theil desselben.

§. 3009.

Zuletzt versuchte Bergman noch die Auflösung des Nickeloxydes in Ammoniak, um das Eisen zu scheiden. Nachdem er nämlich den Cronstedtschen Nickel in

Salpetersäure aufgelöst und das Nickeloxyd mit Kali niedergeschlagen hatte, behandelte er dasselbe mit Ammoniak. Es löste 0,89 davon auf, und der unaufgelöste 0,11 Rückstand lieferte bei der Reduktion ein sprödes, reinweißes Metall, welches nur schwach von dem Magnete gezogen wurde und dessen specifisches Gewicht 9,33 betrug. Dieses Metall ließ sich ziemlich leicht schmelzen, wurde aber nachher wieder stärker von dem Magnete gezogen, und gab bei seiner Auflösung in Salpetersäure ein schwärzliches, unauflösliches Pulver, welches auf Kohlen mit einem Schwefelgeruch verdampfte. Die blaue Auflösung in Ammoniak wurde zur Trockne verdunstet, und lieferte bei der Wiederherstellung nur sehr wenig Metall, welches stark vom Magnete angezogen wurde, dessen specifisches Gewicht 7,000 betrug, und dessen Schlacke viel Nickeloxyd enthielt, der den Boden hyacinthroth färbte, und bei der Reduktion ein Metall lieferte, das, mit dem vorigen zusammengeschmolzen, so strengflüßig wurde, daß es sich im Feuer weiter gar nicht behandeln ließ. Diese Versuche sind in der That sehr räthselhaft, und verdienen vorzüglich noch einmal einer besondern genauen Wiederholung. Wenn, nach Bergman, das Eisenoxyd sich zugleich mit dem Nickeloxyd im Ammoniak auflöst, so ist Lampadius Vorschlag, beide durch Ammoniak zu trennen, gar nicht anwendbar.

§. 3010.

Bergman zieht aus allen diesen Versuchen den Schluß: daß die vollkommene Reinigung des Nikkels, durch jetzt bekannte Mittel, kaum oder gar nicht erhalten werden könne; — daß der Schwefel durch wiederholtes Kalziniren und Auflösen sehr schwer, der noch fester anhängende Arsenik durch Glühen mit Kohlenpulver, oder durch Glühen mit salpetersaurem Kali, Auswaschen des Rückstandes und Reduktion völlig geschieden werden könne; daß der Kobalt noch inniger damit verbunden sey, weil er nur durch das Schmelzen mit salpetersaurem Kali sich noch entdecken lasse, wenn seine Gegenwart auf keine andere Art zu entdecken ist; — und daß das Eisen durch keines der bekannten und versuchten Mittel gänzlich abgesondert werden könne, weil das auf das sorgfältigste gereinigte Metall nur noch mehr vom Magnete gezogen wurde.

§. 3011.

Bergman hat durch seine Untersuchungen indessen doch gründlich gezeigt, daß der Kobalt nicht, wie mehrere Chemiker sonst glaubten, eine Verbindung von Arsenik, Kobalt, Kupfer und Eisen sey. Den Nickel kann man völlig vom Arsenik befreien, und Kupfer enthält er, nach Bergman, fast nie, vom Kobalte aber ist er durch seine Eigenschaften gar wesentlich unterschieden. Auch hat der erwähnte Chemiker eine große

Anzahl Versuche mit künstlichen Mischungen von Eisen und Kupfer, Eisen, Kupfer und Arsenik, Eisen, Kupfer und Kobalt, und Eisen, Kupfer, Arsenik und Kobalt in sehr verschiedenen Verhältnissen angestellt, aber diese Metallversetzungen gaben nie eine Uebereinstimmung mit dem wirklichen Nickel.

§. 3012.

Sollte denn nun aber wohl der Magnetismus uns berechtigen, durchaus auf einen Eisengehalt des Nickels zu schließen? ich glaube kaum; diese Eigenschaft kann ja auch dem Nickel wesentlich zukommen -- denn wir wissen ja jetzt, daß das Eisen nicht der einzige Körper ist, der vom Magnet angezogen wird, und selbst Polarität zeigen kann. Wenn also der Nickel so gereiniget ist, daß durch kein chemisches Mittel mehr Eisen in ihm zu entdecken ist, so, glaube ich, darf uns der Magnet nicht bestimmen, solches in ihm anzunehmen. — Doch hierüber müssen neue Versuche entscheiden. Sollte sich wohl überhaupt nicht auf die folgende Art aus dem Cronstedtschen Nickel ein reiner Nickel darstellen lassen? 1) würde durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali der Kobalt geschieden; 2) durch Auflösen des Nickeloxydes in salpetrige Salzsäure der Arsenik in Arseniksäure verwandelt, und durch Kali das eisenhaltige Nickeloxyd gefällt, und durch Digestion mit etwas überflüssigem Kali die Arseniksäure geschieden; 3) das ausgewaschene eisenhaltige Nickeloxyd in Salzsäure gelöset, und

diese

diese im Glühfeuer darüber abgetrieben, wodurch wahrscheinlich ein großer Theil des Eisenoxydes würde verflüchtiget werden. Diese Arbeit müßte so oft wiederholt werden, bis das rückständige Nickeloxyd kein Eisen mehr enthielte; 4) würde das reine Nickeloxyd durch Ausglühen im Kohlentiegel etwas desoxydirt, und endlich durch schwarzen Fluß im heftigen Feuer vollkommen reduzirt.

K u p f e r.

§. 3013.

Das **K u p f e r** (*Le cuivre.* Cuprum) ist ein unedles Metall, welches seit den ältesten Zeiten her bekannt gewesen zu seyn scheint. Die Farbe des Kupfers ist roth, nach der verschiedenen Reinigkeit desselben aber heller oder dunkler, und der Glanz stark. Die Dichtigkeit des Kupfers ist beträchtlich, sein specifisches Gewicht gegen destillirtes Wasser ist 7,788, es gehet aber bis 8,876 und bei'm Japanischen bis auf 9,000. Nicht blos die verschiedene Reinigkeit des untersuchten Kupfers ist Schuld an diesen abweichenden Resultaten, sondern auch der verschiedene Zustand des Metalles selbst; es ist leicht zu begreifen, daß geschlagenes Kupfer eine ganz andere Dichtigkeit, als gegossenes, hat. Die Zähigkeit des Kupfers ist sehr groß, nach **M u s c h e n b r o e c k** trägt ein Kupferdraht von 0,1 Zoll im Durch-

messer ein Gewicht von 299,25 Pfund; nach den Versuchen des Grafen von Sickingen aber zerriß ein Kupferdraht von 0,3 Linien Dicke und 2 Schuh Länge von 33 Pfund, 7 Quentchen und 64 Gran. Die Festigkeit des Kupfers ist daher nach letzterem größer, als die vom Golde und Silber, nach ersterem aber geringer. Auch ist die Federkraft des Kupfers beträchtlich, und es ist daher klingend.

Das Kupfer findet sich in mannichfaltiger Gestalt in der Natur: 1) gediegen; 2) oxydirt als Rothkupfererz, Ziegelerz, Kupferlasur, Malbit u. s. w. 3) vererzt als Kupferglas, Buntkupfererz, Weißkupfererz, Fahlerz, Olivenerz, Kupferschwärze &c.

§. 3014.

Die Geschmeidigkeit des Kupfers ist nicht gering, es läßt sich in dünne Blättchen ausdehnen, und zu sehr feinem Drahte ausziehen. Guyton setzt es, in Rücksicht der Dehnbarkeit, zwischen das Blei und das Zinn. — Der Bruch des Kupfers ist hackig. Es besitzt, wenn es gerieben oder erhitzt wird, einen merklichen Geruch und Geschmack, der mit dem brandigen Oele einige Aehnlichkeit hat.

§. 3015.

Das Kupfer leitet, wie alle Metalle, die Wärme sehr leicht und gut, allein zum Schmelzen erfordert es doch eine sehr starke Hitze, die man, nach Mortimer, auf 1450 Grad schätzt, oder, nach Guyton, auf 27

Grad des Weedgwoodschen Pyrometers. Es schmelzt erst nach dem Rothglühen. Wenn es geschmolzen ist und schnell erkaltet, so zeigt es ein poröses Gewebe, wenn man es aber sehr langsam erstarren läßt, so bildet es regelmäßige, doppelt vierseitige Pyramiden, oder Ocktaedern.

§. 3016.

Wenn man eine Kupfertafel bei dem Zugange der Luft über dem Feuer erhitzt, so wird sie auf ihrer Oberfläche mit allerhand bunten Farben überzogen, gelb, blau, violet, stahlblau u. s. w. War die Erhitzung gleichförmig, so ist es auch die Farbe, im Gegentheile nicht. Wahrscheinlich werden diese Farben durch eine größere oder geringere Oxydation der Oberfläche hervorgebracht, aber diese muß dennoch äußerst geringe seyn, denn ich bin nicht im Stande gewesen, auf einer sehr empfindlichen Wage eine Gewichtszunahme zu bemerken. Erhitzt man endlich das Kupfer bei dem Zugange der Luft bis zum Glühen, so wird es noch, ehe es schmelzt, mit einem schwarzgrauen Oxyde bedeckt, der ein wahres Kupferoxyd (*Oxide de cuivre. Cuprum oxydatum*) ist, welches, nach Proust, 0,25 Sauerstoff enthält. Im Feuer fließt dieses Oxyd sehr schwer, und bildet eine dunkle, undurchsichtige Schlacke, unter der sich gewöhnlich etwas metallisches Kupfer befindet, das noch mit dem Oxyde verbunden war; während dem Fluße nimmt das Oxyd eine blut-

rothe Farbe an. Wenn man dieses Kupferoxyd mit kohlenstoffhaltigen Dingen, z. B. schwarzem Flusse, vermengt, in einen Tiegel schüttet, mit salzsaurem Natrum bedeckt und dem Gebläse aussetzt, so erhält man wieder reines metallisches Kupfer.

Recherches sur le cuivre, par *Proust*; in den *Annal. de chim.* Tom. XXXII. S. 26 ff. übersetzt in von Crells chem. Annal. 1800. B. I. S. 39 ff.

§. 3017.

Jenes graue Kupferoxyd hat man sonst immer als ein unvollkommenes Kupferoxyd angesehen, allein Proust hat neuerdings gezeigt, daß es ein vollkommenes Oxyd ist, und daß sich das Kupfer überhaupt nur in einem Zustande der Oxydation darstellen lasse, und nur mit 25, höchstens 26 Theilen Sauerstoff, zu hundert Theilen des Metalls verbinde. Es ist wahr, jenes graue Oxyd nimmt noch am Gewichte zu, wenn es unter einer Muffel bei'm Zugange der Luft stark geröstet wird, und nimmt auch sogar eine dunkelrothbraune, beinahe schwarze Farbe an; allein da, nach Proust's Untersuchungen, jenes Oxyd fast immer noch im Hundert mit 38 Theilen metallförmigem Kupfer vermengt ist, so läßt sich diese Erscheinung leicht erklären. Dieses schwarze Kupferoxyd läßt sich leicht mit Glasflüssen verbinden und zu mancherlei Porcellain- und Emaillefarben verarbeiten.

§. 3018.

Wenn man das Kupfer endlich bis zum Schmelzen bei dem Zugange der Luft erhitzt, so fängt es an, mit einer vortrefflichen grünen und blauen Farbe zu brennen, die einen Rauch verbreitet, der, nach Einigen, ein grüngraues, nach Fourcroy aber ein rothbraunes Kupferoxyd absetzt, das ebenfalls aus 25 Theilen Sauerstoff und 100 Theilen Metall besteht. Im Feuer schmelzt dieses Oxyd zu einem rothbraunen Glase. Wirft man es aber in Flammenfeuer, so färbt es die Flammen derselben blaugrün. Mit kohlenstoffhaltigen Flüssen läßt es sich wieder in metallisches Kupfer verwandeln.

§. 3019.

In trockner Luft, selbst im reinen Sauerstoffgas, bleibt das Kupfer helle und wird auf seiner Oberfläche nicht verändert; auch durch das Wasser wird es nicht oxydirt, sobald dasselbe rein ist. Man fülle ein Glas ganz mit destillirtem Wasser voll, stecke polirte Kupferbleche hinein und verstopfe das Glas, und man wird nicht die geringste Veränderung an dem Kupfer wahrnehmen. Oder man treibe Wasserdämpfe durch ein rothglühendes kupfernes Rohr, und das Wasser wird keine Zersetzung erleiden. Wirken hingegen Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft und Feuchtigkeit gemeinschaftlich auf das metallische Kupfer, so überziehen sie

es früher oder später mit einem grünen Oxyde (Rosse, Grünspan), der jedoch, wie wir hernach sehen werden, nicht als ein reines Kupferoxyd anzusehen ist, sondern Wasser und Kohlenstoffsäure enthält, und letztere mag wohl an der Entstehung dieses Oxydes vielen Antheil haben, denn man bemerkt, daß an feuchten Orten, in deren Atmosphäre sich viel Kohlenstoffsäure befindet, dieses grüne Oxyd weit häufiger und schneller entsteht, als an andern Orten, wo es an Kohlenstoffsäure fehlt. Merkwürdig ist es, daß das Wasser, wenn es in Tropfengestalt auf das geschmolzene Kupfer gebracht wird, eine fürchterliche Explosion hervorbringt, die sehr gefährlich ist, weil die glühende Masse umhergeschleudert wird.

Kupfer und Säuren.

§. 3020.

Fast alle Säuren greifen das metallische Kupfer leicht an, und verbinden sich auch mit dessen Oxyde. Alle die Kupfersalze, die aus diesen Verbindungen entspringen, zeichnen sich durch einen herben, metallischen Geschmack aus, sind fast alle blau oder grün gefärbt, und haben das Besondere, daß das Kupfer sämmtlich in ihnen eine bestimmte Menge Sauerstoff enthält, wenigstens berechtigen uns die von Proust untersuchten Salze zu dem Schlaß, daß auch die andern, noch nicht untersuchten Salze sich so verhalten werden. Wenn

aber gleich das Kupferoxyd in diesen Salzen immer nur auf einer Stufe der Oxydation steht, so giebt doch oft eine Säure mit demselben Oxyde zwei verschiedene Verbindungen, wie wir gleich sehen werden.

§. 3021.

Die Schwefelsäure löst nur im konzentrirten Zustande, und in der Hitze das metallische Kupfer auf, wobei sich eine beträchtliche Menge schweflichte Säure entwickelt. Man nimmt gewöhnlich auf einen Theil Metall zwei Theile Säure, und kocht es in einem offnen Kolben unter einem gutziehenden Schornsteine bis zur Trockne ein. Wenn man den Rückstand mit heißem Wasser übergießt, so löst er sich mehrentheils vollkommen auf, und ertheilt der Flüssigkeit eine schöne blaue Farbe. Bisweilen bleibt etwas dunkelbraunes Kupferoxyd zurück, wenn man nähmlich mit der Erhitzung zu lange angehalten, oder zu wenig Säure genommen hat; die blaue Flüssigkeit giebt bei gelindem Abrauchen und Abkühlen schöne blaue, länglichte, rhomboidalische Krystallen, welche das schwefelsaure Kupfer (*Sulfute de cuivre.* Cuprum sulphuricum) darstellen.

Man gewinnt dieses Salz im Großen aus den gerösteten und zerfallenen Kupferkießen durch's Auslaugen und Krystallisiren, auch findet man es bisweilen schon gebildet im Wasser gelöst (Cementwasser). Oder man bereitet es auch wohl künstlich aus dem mit Schwefel gebrannten und gerösteten Kupfer.

Demachy's Laborant im Großen. B. II. S. 207 ff. Die Bereitung des cyprischen Vitriols in Marseille; in Trommsdorffs Journ. der Pharm. B. I. St. 2. S. 117. ff.

§. 3022.

Dieses Salz fließt in der Wärme bald in seinem eignen Krystallisationswasser, verliehrt 36 Theile am Gewicht, und wird dann wieder trocken, und stellt ein weißblaues Pulver dar. Vermehrt man das Feuer, so verliehrt es seine Säure und hinterläßt das schwarze Kupferoxyd, in dem 100 Theile Metall mit 25 Theilen Sauerstoff verbunden sind. Nach Proust besteht das schwefelsaure Kupfer aus 32 Theilen schwarzen Kupferoxyd, 33 Theilen Schwefelsäure, und 35 Theilen Wasser. An der Luft wird es verändert, es verliehrt einen Theil seines Krystallisationswassers, und ob es gleich nicht zu einem Pulver zerfällt, so wird es doch auf der Oberfläche mit einem weißen Staube bedeckt. Das siedende Wasser löset die Hälfte seines Gewichts von dem Salze auf, bei einer Temperatur von 50° Fahrenheit braucht es aber 3,870 Theile Wasser zu seiner Auflösung, daher krystallisirt es sich auch recht gut durch das Abkühlen. Von den Säuren wird es nicht zersetzt.

§. 3023.

Die Alkalien und Erden zersetzen dieses Salz, und schlagen daraus ein grünblaues Pulver nieder, das bei

dem Trocknen an der Luft Kohlenstoffsäure einsaugt und grün wird.

§. 3024.

Wenn man in eine Lösung des schwefelsauren Kupfers ein wenig ätzendes, im Wasser gelöstes Kali tröpfelt, so erhält man einen grünlichen Niederschlag, der nicht, wie man sonst glaubte, ein reines Kupferoxyd ist, sondern, nach Proust, eine Art eines besondern Kupfersalzes, das er mit Säure unvollkommen gesättigtes schwefelsaures Kupfer (Sulfate de cuivre au minimum d'acide) nennt, oder das aus Kupferoxyd, mit wenig Schwefelsäure verbunden, besteht. Dieser Niederschlag liefert durch die Destillation 0,14 Wasser, und das ätzende Kali, womit man ihn erhitzt, ändert ihn in 0,68 schwarzes Kupferoxyd um. Nach Proust bestehen hundert Theile dieses Präcipitats aus 68 Theilen schwarzen Kupferoxyde, 14 Theilen Wasser und 18 Theilen Schwefelsäure. Dieses schwefelsaure Kupfer mit der wenigen Säure kann man wahrscheinlich auch erhalten, wenn man jenes schwefelsaure Kupfer (§. 3022.), das man zur Unterscheidung von diesem Sulfate de cuivre au maximum d'acide genannt hat, zum Theil durchs Feuer zersetzt.

Proust a. a. O.

§. 3025.

Wenn man das schwefelsaure Kupfer also vollkommen zersetzen, und alle Säure von dem Kupferoxyde abscheiden will, so muß man so lange ätzendes Kali zu der Lösung des schwefelsauern Kupfers setzen, bis ersteres im Ueberschusse da ist. Man erhält dann einen schönen blauen Niederschlag, der, nach Proust's Untersuchung, eine chemische Verbindung des schwarzen Kupferoxydes mit Wasser ist, und die gedachter Scheidekünstler ein Wasserkupfer (Hydrate de cuivre) nennt; ich würde lieber den Namen Wasserkupferoxyd wählen. Diese merkwürdige Verbindung wollen wir hernach bei dem salpetersauren Kupfer weiter untersuchen.

§. 3026.

Das Ammoniak scheidet aus der Lösung des schwefelsauren Kupfers anfangs auch ein schwefelsaures Kupfer mit weniger Säure ab; im Uebermaaße hinzugesetzt, zerlegt es zwar das schwefelsaure Kupfer vollkommen, allein es löst dann auch den Niederschlag mit einer vortrefflichen dunkelblauen Farbe wieder auf, und bei'm gelinden Verdunsten scheiden sich in der Kälte schöne dunkelblaue, durchsichtige Krystallen ab, die ein dreifaches Salz sind, und aus Kupferoxyd, Ammoniak und Schwefelsäure bestehen. Dieses ammoniakalische schwefelsaure Kupfer (*Sulfate de cuivre ammoniacale.* Cuprum sulphuricum ammonia-

cale) wird, nach Acoluth, am besten erhalten, wenn man das trockne schwefelsaure Kupfer fein zerreibt, und in starkem, ätzenden, wässrigen Ammoniak auflöst, dann die Auflösung filtrirt, mit ihrem dreifachen Gewichte Alkohol vermischt und in die Kälte stellt, worauf sich sogleich das ganze Salz in kleinen Krystallen abscheidet. Dieses dreifache Salz ist eben so wenig im Alkohol löslich, als das schwefelsaure Kupfer.

Verbesserte Bereitung des Kupferammoniaks, vom Herrn Acoluth; in Trommsdorffs Journal d. Pharm. B. VI. St. 2. S. 75 ff.

§. 3027.

Das schwefelsaure Kupfer verbindet sich durch Krystallisation mit einigen schwefelsauren alkalischen, erdigen und metallischen Salzen. Es zersetzt im Feuer die salpetersauren und die salzsauren Salze, und entbindet daraus die Salpetersäure und die Salzsäure. Auch wirkt es auf viele metallische Salze und zersetzt sie durch doppelte Wahlverwandtschaft. Die kohlenstoffsauren Alkalien schlagen aus dem schwefelsauren Kupfer ein kohlenstoffsaures Kupfer mit einer schönen grünen Farbe nieder, das wir in der Folge weiter untersuchen werden, und erzeugen kein Wasserkupferoxyd.

§. 3028.

Die Kupferoxyde werden sehr leicht in der verdünnten Schwefelsäure aufgelöst, und es ist dazu gar nicht

einmal Wärme nöthig, die Auflösung giebt dieselben Krystalle, wie jene (§. 3022.)

§. 3029.

Die schwefligte Säure wirkt, nach Fourcroy und Vauquelin, keinesweges auf das metallische Kupfer, sie entzieht ihm nicht einmal den Glanz. Aber das Kupferoxyd geht mit der schweflichten Säure leicht eine Verbindung ein. Dieses schwefligtsaure Kupfer (*Sulfite de cuivre.* Cuprum sulphurosum) entstehet, wenn man in eine Lösung des schwefelsauren Kupfers eine Lösung von schwefligtsaurem Natrum tröpfelt. Es bildet sich hier ein Gemengsel von zweierlei Flüssigkeiten, von denen die eine ein zitronengelbes Pulver fallen läßt, auf welches die andere weißgrünliche Krystallen absetzt; die darüberstehende Flüssigkeit giebt durch Abrauchen schwefelsaures Natrum. Nach den Versuchen der erwähnten französischen Scheidekünstler sind beide Niederschläge, sowohl der gelbe als auch der weißgrüne, nichts anders, als schwefligtsaures Kupfer, allein der erstere enthält mehr Kupfer, und ist unlöslicher im Wasser, als der andere. Beide Niederschläge nehmen eine schwarzgraue Farbe an, wenn sie vor dem Löthrohre erhitzt werden, und kehren endlich in metallischen Zustand zurück. Wenn man das weißgrünliche schweflichtsaure Kupfer erhitzt, so wird es erst gelb, nachher rothbraun, es entweicht zuerst schwefligte und dann Schwefelsäure. Ein Theil des Salzes verwan-

delt sich in graues Schwefelkupfer, ein anderer Theil schmelzt mit dem Glase, und färbt es roth. Man sieht hieraus, daß das Kupferoxyd seinen Sauerstoff an die schwefligte Säure abgiebt, und sie in Schwefelsäure verwandelt. Obgleich das schwefligtsaure Kupfer sehr wenig im Wasser löslich ist, so bringt doch das Kali in dem damit digerirten Wasser einen grünen, flockigten Niederschlag, und ätzendes Ammoniak eine blaue Farbe hervor. Uebergießt man das Salz mit konzentrirter Schwefelsäure, so entbindet sich daraus die schwefligte Säure mit einem Aufbrausen.

Fourcroy a. a. O.

§. 3030.

Die Salpetersäure wirkt mit vieler Heftigkeit auf das metallische Kupfer, selbst in der Kälte. Es entsteht ein Aufbrausen, die Flüßigkeit erhitzt sich, und entwickelt vieles Salpetergas, allein dieses ist gewöhnlich mit oxydirtem Stickstoffgas, auch wohl reinem Stickstoffgase vermengt. Wenn eine hinreichende Menge Salpetersäure da ist, so löset sich alles Kupfer auf, sonst bleibt ein Theil unaufgelöst, und erscheint auf seiner Oberfläche dunkelschwarz gefärbt, und ist oxydirt. Wenn die Auflösung mit einer sehr starken Erhitzung vor sich gegangen ist, so ist sie grün, setzt bei der Verdünnung mit Wasser ein grünes Pulver ab, und wird dann schön blau. Sie schmeckt scharf und zusammen-

ziehend, und schießt, behutsam abgeraucht, zu dünnen sechsseitigen prismatischen Krystallen an, die ein salpetersaures Kupfer (*Nitrate de cuivre. Cuprum nitricum*) sind. Diese Krystalle sind glänzend blau, sehr ätzend von Geschmack und lösen sich leicht im Alkohol und im Wasser. In geringer Wärme, ohngefähr 25 bis 30° Reaum., schmelzt das Salz, und wenn man es auf eine glühende Kohle legt, so fängt es lebhaft zu detoniren an, in dem Maaße, wie es trocken wird. Taugt man ein Papier in die Lösung dieses Salzes, so verbrennt es nach dem Trocknen mit einer schönen, lichten, grünen Flamme. Schmilzt man das salpetersaure Kupfer in einem Schmelztiegel, so stößt es viel salpetrigtsaure Dämpfe aus, und in verschlossenen pnevmatisch-chemischen Gefäßen giebt es viel Salpetergas, oxydirtes und reines Stickstoffgas, und hinterläßt ein grünes Pulver, das in einer stärkern Hitze sich in ein dunkelbraunes oder schwarzes Kupferoxyd verwandelt. An der Luft zieht das salpetersaure Kupfer Feuchtigkeit an, wenn man es aber einer warmen Luft aussetzt, so wird es ganz trocken, und verwandelt sich in ein grünliches Pulver. Der Alkohol, der dieses Salz gelöst enthält, brennt mit einer grünen Flamme.

De Morveau (Guyton) Untersuchung des Kupfergrüns und Kupferblaues, und ihres Unterschiedes; in von Crells chem. Annal. 1786. B. II. S. 261. ff. übers. aus den Mém. de

l'academ. de Diyon. I. Sem. 1782. S. 100. ff. *Fourcroy* a. a. O.

§. 3031.

Die genauere Untersuchung des salpetersauren Kupfers verdanken wir neuerdings dem Herrn Proust. Dieser Chemiker fand, wenn er eine Auflösung des Kupfers in Salpetersäure destillirte, daß ein Punkt eintrat, wo die Retorte mit einer grünen, harten und blättrigen Rinde überzogen wurde, die sich durch Schütteln und Umrühren nicht wieder auflöste, und die man durch siedendes Wasser oder durch das Zerbrechen der Retorte losmachen mußte, wenn die Destillation zur Trockne fortgesetzt wurde. Eben so wie diese Rinde verhält sich das grüne Pulver (§. 3031.) das sich aus der Kupferauflösung, die in der Hitze bereitet worden ist, bei der Verdünnung mit Wasser abscheidet. Diese grüne Substanz löset sich in der größten Menge siedenden Wassers nicht auf; daher ist es leicht begreiflich, daß man sie sonst für nichts anders als ein reines und zwar vollkommenes Kupferoxyd hielt. Indessen zeigt sie auf der glühenden Kohle im trocknen Zustande einige Verpuffung, und die Schwefelsäure entwickelt daraus sogleich Salpetersäure. Kochendes ätzendes Kali scheidet daraus ein schwarzes Kupferoxyd, das aus hundert Theilen metallischen Kupfer und fünf und zwanzig Theilen Sauerstoff besteht. Auch in der Hitze verwandelt es sich in dieses schwarze Kupferoxyd.

Proust hält daher diese grüne Substanz für salpetersaures Kupfer mit weniger Salpetersäure (Nitrate de cuivre au minimum d'acide); oder es ist vielmehr salpetersaures Kupfer mit einem Ueberschusse von Kupferoxyd (Nitrate de cuivre avec un exces d'oxide de cuivre). Man darf sich aber nicht vorstellen, daß dieses Kupferoxyd dem salpetersauren Kupfer mechanisch beigemischt ist — nein, es ist wirklich chemisch damit verbunden, sonst würde ja heißes Wasser das salpetersaure Kupfer lösen, und das Oxyd zur ücke lassen. Man muß es also als eine eigne Art von salpetersaurem Kupfer betrachten. Nach Proust bestehen hundert Theile desselben aus 0,67 Kupferoxyd, 0,16 Salpetersäure, und 0,17 Wasser. Hundert Theile des krystallisirten salpetersauren Kupfers (§. 3031.) hingegen enthalten nur 0,27 Theile schwarzes Kupferoxyd, und 0,73 Säure und Wasser.

Proust a. a. O.

§. 3032.

Das Kupfer kann also mit der Salpetersäure ebenfalls, so wie mit der Schwefelsäure, zweierlei Salze bilden, und um beide kurz zu bezeichnen, dürfte es wohl am schicklichsten seyn, das grüne, im Wasser nicht lösliche salpetersaure Kupfer mit der wenigen Säure salpetersaures unlösliches Kupfer (*Nitrate de cuivre indissoluble*) und das andere lösliches

sal-

salpetersaures Kupfer (*Nitrate de cuivre indissoluble*) nennen. Man darf nicht glauben, daß in diesen beiden Salzen das Kupferoxyd sich in verschiedenem Grade der Oxydation befinde; es enthält in beiden gleichviel Sauerstoff, und ist darinn als schwarzes Oxyd enthalten.

§. 3033.

Wenn man in eine Lösung des salpetersauren Kupfers, die stark verdünnt ist, eine Lösung von ätzendem Kali tröpfelt, doch so, daß ein Theil des Salzes unzersetzt bleibt, so entsteht ein blauer Niederschlag, der aber bei dem Umrühren grün wird, und der, auf dem Filtro gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, sich ganz wie unlösliches, salpetersaures Kupfer verhält. Indem also das Kali sich eines Theils der Salpetersäure bemächtiget, tritt das abgeschiedene Kupferoxyd mit einem andern Theile des unzerlegten salpetersauren Kupfers zu unlöslichen salpetersauren Kupfer zu Boden. Tröpfelt man hingegen mehr ätzendes Kali hinzu, und zwar so viel, daß ein Theil desselben prädominirt, so wird alle Säure von dem Kupferoxyde geschieden, und es erscheint nun ein schöner blauer Niederschlag. Noch besser erhält man diesen Niederschlag, wenn man die Lösung des salpetersauren Kupfers in ätzendes, im Wasser gelöstes Kali schüttet. Da das Kupferoxyd in der Salpetersäure als schwarzes Kupferoxyd aufgelöst enthalten ist, durch die Aetzlauge aber hier mit einer schö-

nen blauen Farbe niedergeschlagen wird, so ist leicht zu begreifen, daß es eine Umänderung erleiden muß. Nach Proust besteht diese Veränderung darinne, daß der Kupferoxyd, indem es seine Säure an das ätzende Kali abtritt, sich zugleich mit einem Theile Wasser innigst und chemisch verbindet, und damit das oben erwähnte Wasserkupferoxyd (§. 3026) darstellt. Daß dieses blaue Pulver wirklich eine Verbindung von Wasser und Kupfer ist, erhellet daraus, daß hundert Theile desselben bei der trocknen Destillation 24 Theile reines Wasser geben, und 75 — 76 Theile schwarzes Kupferoxyd zurücke lassen. Benetzt man das zurückbleibende Kupferoxyd mit Wasser, so erhält es die blaue Farbe nicht wieder zurück, denn zwischen dem verhärteten Oxyde und dem Wasser findet nun keine chemische Verwandtschaft mehr statt.

§. 3034.

Um das Wasserkupferoxyd rein zu erhalten, muß man es in vielen siedenden Wasser verbreiten, und auf dem Filtrum oft mit heissem Wasser abwaschen, und dann in einer gelinden Wärme austrocknen.

§. 3035.

Das Wasserkupferoxyd verliehrt seine blaue Farbe, wenn es mit ätzendem Kali oder mit ätzendem Kalk und Wasser bis zum Sieden erhitzt wird, und verwandelt sich in ein schwarzes Kupferoxyd, wie Reinecke be-

merkte. Deshalb muß man auch das salpetersaure Kupfer nicht mit einer heißen Lösung des ätzenden Kali zersetzen, wenn man Wasserkupferoxyd bereiten will.

Beobachtungen über einige besondere Wirkungen der Laugensalze auf metallische Substanzen; über die Farben der Metallkalke, und über die Grundmischung der Laugensalze; von Hrn. Reinecke; in von Crells chem. Annal. 1800. B. I. S. 109. f. 182. f. 301. f. 392. f.

§. 3036.

Wenn das Wasserkupferoxyd trocken ist, so hat es nicht die leichte Pulverform, die dem kohlenstoffsauren Kupfer, oder dem schwarzen Kupferoxyd eigen ist, sondern es besitzt mehreren Zusammenhang und mehrere Festigkeit; es ist, nach meinen Versuchen, in kleinen Stückchen klingend. Trocknet man es, fein zertheilt, auf Papier ab, so entfärbt es sich langsam, und wird endlich in schwarzes Kupferoxyd umgeändert. Die angewandte Hitze muß den Siedpunkt des Wassers übertreffen, denn sonst wird dieses Wasserkupferoxyd nicht zersetzt, sondern blos trocken.

§. 3037.

Das einmal getrocknete Kupferwasseroxyd erleidet eben keine Veränderung weiter, wenn man es aber unter dem Wasser aufbewahrt, so soll es sich allmählig zersetzen, und in schwarzes Kupferoxyd verwandeln.

Proust bemerkt dabei nicht, ob er den Versuch in verschlossenen oder offenen Gefäßen angestellt habe. Ich kann mir diese sonderbare Erscheinung nicht erklären. — Auch das Licht soll die Zersetzung des Wasserkupferoxydes beschleunigen. In trockner Gestalt habe ich es in verschlossenen Gefäßen ohne Veränderung aufbewahrt.

Proust a. a. O.

§. 3038.

In dem frischbereiteten Wasserkupferoxyde können weder Säure noch Kali als Bestandtheile angenommen werden, erstere nicht, weil diese Zubereitung durch einen Ueberschuß von ätzendem Kali bereitet worden, das andere erlaubt das starke Aussüßen mit kochendem Wasser nicht anzunehmen, auch beweist obige Zerlegung des Wasserkupferoxydes (§. 3034.) daß es nichts als Kupferoxyd und Wasser enthält. Auch der Alkohol, der allen Substanzen, denen das Wasser adhärirt, es ihnen so leicht entzieht, verändert die Farbe des Wasserkupferoxydes schlechterdings nicht.

§. 3039.

Das Wasserkupferoxyd löset sich in den Säuren leicht und ohne Brausen auf, wenn es frisch bereitet, und vor der Einwirkung der Luft geschützt worden ist. Trägt man es in das lösliche salpetersaure Kupfer, so

nimmt es so viel Säure auf, als nöthig ist, es von dem Zustande des Wasserkupferoxydes in den Zustand eines unlöslichen salpetersauren Kupfers zu versetzen.

§. 3040.

Um es mit Kohlenstoffsäure zu verbinden und zu sättigen, muß man es im Wasser verbreiten, und kohlenstoffsaures Gas hinein leiten. Es verliehrt seine blaue Farbe bald, wird grün, am Raume sehr verringert und verwandelt sich in kohlenstoffsaures Kupfer. Auch durch das Liegen an der Luft nimmt es etwas Kohlenstoffsäure auf, daher erhielt Proust bei der Destillation von 100 Theilen Wasserkupferoxyd auch einen Theil Kohlenstoffsäure.

Das Wasserkupferoxyd findet sich auch in der Natur, und ist unter dem Namen Bergblau bekannt. Pelletier lehrte dasselbe durch Kunst auf folgende Art verfertigen: man löst Kupfer in schwacher Salpetersäure auf, und setzt gebrannten Kalk hinzu, worauf man einen grünen Niederschlag erhält, man wäscht diesen gut aus, zerreibt ihn auf einem Reibsteine und setzt noch 5 bis 10 Theile ätzenden Kalk aufs Hundert zu, nebst so vielem Wasser, daß alles breiartig wird, worauf das Gemenge eine blaue Farbe annimmt. Nach Proust's Entdeckung hat jetzt die Erklärung dieser Erscheinung keine Schwierigkeit mehr. Der erste, durch Kalk bewirkte grüne Niederschlag ist nähmlich nichts anders, als ein unlösliches salpetersaures Kupfer, das nun durch den Zusatz von Kalk jetzt in ein Wasserkupferoxyd verwandelt wird.

Examen chimique de cendres bleues et propres pour les préparer, par M. *Pelletier*; in den *Annal. de chim.* T.XIII. S.47. f. und

in Gren's Journ. der Physik. B. VII. S. 426. f.

§. 3041.

Die reine Phosphorsäure greift im verdünnten Zustande das Kupfer selbst in der Hitze kaum an, allein wenn sie konzentrirt ist, wirkt sie doch darauf. Nach Marggraf löset sich das Kupferoxyd schnell in der Phosphorsäure auf, und giebt durch Verdunsten eine grüne, undurchsichtige, gummiähnliche Masse, welche phosphorsaures Kupfer (*Phosphate de cuivre.* Cuprum phosphoricum) ist. Sie fließt im Feuer zu einem ganz dunklen, undurchsichtigen Glase. Eine geringe Menge Kupferoxyd färbt die Phosphorsäure bei'm Schmelzen grün. Sonst ist das Kupferoxyd in Rücksicht seiner Verwandtschaft zu den Säuren noch nicht gehörig bestimmt. Bergmann stellt sie problematisch nach der Salpetersäure, und vor der Flußsäure und Boraxsäure, was aber erst eine Prüfung bedarf.

§. 3042.

Die Arseniksäure greift das Kupfer auf nassem Wege an, und giebt damit eine grüne Auflösung; es fällt dabei viel blauweißes Pulver nieder, welches man für arseniksaures Kupfer (*Arseniate de cuivre.* Cuprum arsenicicum) ausgiebt. Sollte es vielleicht auch ein arseniksaures Kupfer mit weniger Säure (Ar-

seniate de cuivre au minimum d'acide) seyn? Wenn man einen Theil gefeiltes, metallisches Kupfer mit zwei Theilen trockner Arsenikſäure der Destillation im heftigen Feuer unterwirft, so erhält man arsenigte Säure als Sublimat, und im Rückstande findet man arseniksaures Kupfer. Im starken Feuer verglast das arseniksaure Kupfer, wird aber bei'm Zusatz kohliger Substanzen zersetzt. Sonst scheidet die Arseniksäure das Kupfer weder aus der Schwefelsäure, noch der Salpetersäure, noch den andern Säuren mit einfacher Grundlage, wohl aber schlagen die arseniksauren Alkalien aus allen Kupfersolutionen ein arseniksaures Kupfer nieder.

Scheele a. a. O.

§. 3043.

Auch die arsenigte Säure löset das kohlenstoffsaure Kupfer auf nassem Wege sehr leicht auf. Diese Auflösung wird weder durch Alkalien, noch durch Säuren zersetzt, und giebt durchs Abdampfen ein salziges, gelbes, in's Grüne fallendes Zurückbleibsel, welches man für arsenigtsaures Kupfer (*Arsenite de cuivre.* Cuprum arsenicosum) ausgiebt. Der Analogie nach ist die flüssige Auflösung lösliches, arseniksaures Kupfer, und bei dem Abrauchen verwandelt sie sich in arsenigtsaures Kupfer mit weniger Säure (Arsenite de cuivre au minimum d'acide). Da die Lösung des arsenigtsauren Kupfers nicht durch Alkalien

zerlegt wird, so ist es wahrscheinlich, daß sie damit dreifache Verbindungen giebt, die sehr löslich sind. Auch das Ammoniak, was doch alle Kupfersalze zersetzt, zerlegt dieses Salz nicht. Auch das mit metallischem Arsenik verbundene Kupfer giebt mit den Säuren Auflösungen, die vom Ammoniak nicht blau gefärbt werden. Das Ammoniak ist daher nicht unbedingt als Reagens für das Kupfer anzunehmen.

§. 3044.

Die im Wasser gelöste arsenigte Säure schlägt das Kupfer aus seiner Auflösung in Schwefelsäure, als ein grünes Pulver nieder, das durch Ammoniak nicht blau gefärbt wird. Dieser Niederschlag ist gewiß auch nichts anders, als arsenigtsaures, unlösliches Kupfer (§. 3044). Man bedienet sich des schwefelsauren Kupfers zur Entdeckung der arsenigten Säure in einer Flüssigkeit.

Dieses unlösliche arsenigtsaure Kupfer kömmt im Handel als eine grüne Mahlerfarbe vor, und wird nach ihrem Erfinder Scheel'sches Grün genannt. Um sie zu bereiten, löset man 2 Theile schwefelsaures Kupfer in zwölf Theilen Wasser in einem kupfernen Kessel über dem Feuer, und vermischt damit nach und nach, unter fleißigem Umrühren, die noch warme filtrirte Auflösung von zwei Theilen gewöhnlichen Kali (gereinigte Potasche) und $\frac{2}{3}$ Theil arsenigte Säure in vier bis sechs Theilen Wasser. Man läßt den grünen Niederschlag setzen, süßt ihn mit kochendem Wasser aus, und läßt ihn trocknen.

§. 3045.

Ein molybdänsaures Kupfer (*Molybdate de cuivre.* Cuprum molybdaenicum) läßt sich darstellen, wenn man die Auflösung des Kupfers in Salpetersäure mit einer Lösung des molybdänsauren Kali versetzt. Es entsteht, nach meinen Versuchen, ein blaßgrüner Niederschlag, der sich etwas in's Gelbliche zieht, sonst bei dem Trocknen seine Farbe nicht verändert. Durch siedendes Wasser wird dieses Salz kaum etwas gelöst; reichlicher erfolgt die Lösung, wenn man dem Wasser noch etwas Molybdänsäure zusetzt. Durch Alkalien wird es zersetzt. Die Schwefelsäure, die Salpetersäure und die Salzsäure sind dem Kupfer näher verwandt, als die Molybdänsäure, und zerlegen das molybdänsaure Kupfer.

§. 3046.

Die Verbindung der Wolframsäure mit dem Kupfer ist noch nicht bekannt. — Das chromiumsaure Kali schlägt aus dem salpetersauren Kupfer, nach meinen Versuchen, ein chromiumsaures Kupfer (*Chromate de cuivre.* Cuprum chromicum) nieder, das eine gelbgrüne Farbe besitzt, die nach 24 Stunden braun wird.

Trommsdorff a. a. O. §. 2614. S. 135.

§. 3047.

Die Kohlenstoffsäure wirkt auf das metallische Kupfer nicht, weder in Gasgestalt, noch wenn sie im Wasser gelöst ist; allein mit den Kupferoxyden oder dem Wasserkupferoxyde verbindet sich die Kohlenstoffsäure gut. Am besten wird das kohlenstoffsaure Kupfer (*Carbonate de cuivre.* Cuprum carbonicum) durch Hülfe der doppelten Wahlverwandtschaft erhalten. Hundert Theile metallisches Kupfer, in Salpetersäure oder Schwefelsäure aufgelöst, und durch kohlenstoffsaures Kali oder Natrum niedergeschlagen, geben, nach Proust, 180 Theile kohlenstoffsaures Kupfer, welches sich als ein schönes, apfelgrünes Pulver niederschlägt. Dieses giebt bei der trocknen Destillation 10 Theile Wasser, und nachdem sich dieses und die Kohlenstoffsäure abgeschieden hat, bleiben in der Retorte 125 Theile schwarzes Kupferoxyd zurück, die sich in Salpetersäure auflösen lassen, ohne sie zu zersetzen. Proust ist geneigt, anzunehmen, daß das Wasser eine nothwendige Bedingung der grünen Farbe des kohlenstoffsauren Kupfers sey — und, nach seinen Versuchen, besteht dasselbe aus 55,5 Kupfer, 13,7 Sauerstoff, 25,5 Kohlenstoffsäure und 5,5 Wasser. Dieses kohlenstoffsaure Kupfer wird auch häufig in der Natur angetroffen.

Proust a. a. O.

§. 3048.

Die schwache Essigsäure wirkt nur langsam auf das metallische Kupfer, allein wirksamer ist die konzentrirte Essigsäure. Am leichtesten wird das Kupferoxyd, oder das kohlenstoffsaure Kupfer, oder das Wasserkupferoxyd von der Essigsäure aufgelöst. Hundert Theile schwarzes Kupferoxyd geben, mit Essigsäure verbunden, gegen 256,5 krystallisirtes essigsaures Kupfer (*Acetite de cuivre.* Cuprum aceticum), folglich wären in hundert Theilen dieses Salzes ohngefähr 39 Theile schwarzes Kupferoxyd enthalten. In der That erhält man auch, durch kaustisches Kali, aus hundert Theilen essigsaurem Kupfer 39 bis 40 Theile schwarzes Kupferoxyd. Hundert Theile essigsaures Kupfer bestehen also aus 39 Theilen schwarzem Kupferoxyde und 61 Theilen Essigsäure und Krystallwasser.

§. 3049.

Die Krystalle des essigsauren Kupfers sind anfangs vollkommen durchsichtig, von einer schönen dunkelgrünen Farbe, und stellen abgestumpfte, vierseitige Pyramiden vor; an der Luft werden sie allmählig undurchsichtig und etwas schwärzlich. Der Geschmack ist herbe, sehr unangenehm metallisch. Im Wasser lösen sich die frischbereiteten Krystalle vollkommen, erfordern aber vom siedenden beinahe 5 Theile. Auch der siedende Alkohol löset eine geringe Menge davon und brennt mit einer grünlichten Flamme. Die Flamme erscheint aber

doch gefärbter, wenn man Alkohol blos mit gepulvertem essigsauren Kupfer zusammenreibt und anzündet.

§. 3050.

Durch die Destillation läßt sich aus dem essigsauren Kupfer die Essigsäure wieder abscheiden, und zwar in ziemlich konzentrirter Gestalt. Man hat sich daher dieses Salzes zur Darstellung der konzentrirten Essigsäure bedient, ehe die bessern Methoden von Westendorf und Lowitz entdeckt waren. Man schüttete zu dem Ende das krystallisirte essigsaure Kupfer in eine beschlagene gläserne oder in eine irrdene Retorte, an welche man eine Vorlage sorgfältig angeklebt hatte; zuerst gieng bei sehr langsamem Feuer das Krystallisationswasser mit einem Theil der Säure über, späterhin folgte die konzentrirte Säure, die in einer neuen Vorlage aufgesammelt wurde, und im Rückstande blieb das Kupferoxyd. Wenn man aber ein sehr starkes Feuer gegeben hat, so findet man im Rückstande das Kupfer völlig, zum Theil wieder in metallischem Zustand versetzt, weil ein Theil der Essigsäure zerlegt worden ist. Gegen das Ende der Destillation entbindet sich daher auch allemal kohlenstoffhaltiges Wasserstoffgas. So stark auch der auf diese Art gewonnene Essig ist, so ist er doch nicht rein, sondern kupferhaltig und muß einer nochmaligen Rektifikation unterworfen werden. Da aber bei dieser Bereitungsart immer ein Theil der Essigsäure zerlegt wird, und das essigsaure Kupfer selbst kein sehr wohl-

felles Salz ist, so hat man diese Methode, die Essigsäure zu konzentriren, jetzt verlassen.

§. 3051.

Die Dämpfe der schwachen Essigsäure wirken, unter dem Zutritt der atmosphärischen Luft, auch auf das metallische Kupfer und verwandeln es in eine grüne Substanz, die man gewöhnlich Grünspan nennt. Die Bereitung dieser Substanz im Großen gehört in die angewandte Chemie, im Kleinen kann man sie leicht so erhalten, wenn man Kupferbleche in kupferne Schüsseln mit Essig benetzt und im Keller stehen läßt. Der Grünspan besteht, nach Proust, aus essigsaurem Kupfer mit Kupferoxyd (*Acetite de cuivre au minimum d'acide*) übersättiget, oder aus einem essigsauren Kupfer mit einer nicht hinreichenden Menge Säure. Man kann aus dem Grünspan leicht jenes essigsaure Kupfer erhalten wenn man ihn in destillirtem Essig auflö et. Sonst enthält der käufliche Grünspan noch einen Theil metallisches Kupfer, kohlenstoffsaures Kupfer und verschiedene fremdartige Theile.

§. 3052.

Die Sauerkleesäure wirkt auf nassem Wege nur schwach auf das metallische Kupfer, aber mit den Kupferoxyden verbindet sie sich leicht und schnell zu einem pulverartigen, hellblauen Salze, welches das sauerkleesaure Kupfer (*Oxalate de cuivre.* Cuprum

oxalicum) darstellt. Dieses Salz ist im Wasser nicht sehr schwerlöslich, wohl aber, wenn es einen Ueberschuß von Säure enthält. Sonst ist die Sauerkleesäure dem Kupferoxyde sehr nahe verwandt, und schlägt es aus der Auflösung in andern Säuren nieder. Auch das saure sauerkleesaure Kali verbindet sich mit dem Kupferoxyde, und giebt ein dreifaches blaues Salz in langen, nadelförmigen Krystallen, die an der Luft trocken bleiben.

Wenzel a. a. O. S. 229. *Bergmanni* Opusc. Vol. I. S. 267. f. V. III. S. 456.

§. 3053.

Das korksaure Kupfer (*Suberate de cuivre.* Cuprum subericum), das äpfelsaure Kupfer (*Malate de cuivre.* Cuprum malicum) und das citronensaure Kupfer (*Citrate de cuivre.* Cuprum citricum) sind noch ganz unbekannt, man weiß nur vom letztern, daß es lichtgrüne Krystalle bildet. Sonst wirken überhaupt alle saure Pflanzensäfte leicht auf das metallische Kupfer, vorzüglich, wenn sie in der Kälte darinne stehen bleiben und die Luft freien Zugang hat.

§. 3054.

Die reine Weinsteinsäure löset auf nassem Wege das metallische Kupfer zwar langsam, jedoch in ziemlicher Menge auf, leichter aber erfolgt die Auflösung der Kupferoxyde. Das weinsteinsaure Kupfer (*Tar-*

trite de cuivre. Cuprum tartaricum) schießt in dunkelblaugrünen Krystallen an, die im Feuer zersetzt werden. Die Weinsteinsäure schlägt aus der Auflösung des Kupfers in Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure, dieses Salz langsam nieder, nicht aber aus der Auflösung in Sauerkleesäure — Auch das saure weinsteinsaure Kali löset, bei dem Kochen mit Wasser, das metallische Kupfer, noch schneller aber das oxydirte auf. Die Auflösung enthält ein dreifaches Salz, das sich aber nicht krystallisiren läßt, sondern, zur Trockne abgeraucht, eine dunkelblaugrüne, im Wasser leicht lösliche Masse giebt.

§. 3055.

Wenn man ganz reine Galläpfelsäure in eine Auflösung des salpetersauren Kupfers tröpfelt, so entsteht, nach meinen Versuchen, ein schmutzig braungelber Niederschlag, der gallussaures Kupfer (*Gallate de cuivre.* Cuprum gallaceum) ist, und der sich sehr leicht in Salpetersäure wieder auflöset. Auch in der nachher anzuführenden Auflösung des Kupferoxyds in Ammoniak bringt die reine Gallussäure einen rothbraunen Niederschlag hervor, der sich aber auch wieder in Salpetersäure auflöset — Der Niederschlag, welcher durch die Galläpfeltinktur in dem schwefelsauren Kupfer hervorgebracht wird, enthält Tonnie, und besitzt eine gelbe Farbe.

§. 3056.

Die Benzoesäure wirkt, nach meinen Versuchen, auf das metallische Kupfer nicht, allein das oxydirte löset sie auf nassem Wege leicht auf. Die grüne Flüßigkeit schießt in kleinen, spießigen, dunkelgrünen Krystallen an, welche benzoesaures Kupfer (*Benzoate de cuivre.* Cuprum benzoicum) sind. Dieses Salz löset sich schwer im Wasser, verwittert etwas an der Luft, und wird im Feuer zersetzt, und hinterläßt ein braunes Kupferoxyd.

Trommsdorff a. a. O. §.

§. 3057.

Auch die Börnsteinsäure löset das metallische Kupfer auf nassem Wege, doch aber nur bei dem Zugange der Luft auf, wiewohl sehr langsam. Besser erfolgt die Auflösung der Kupferoxyde. Die grasgrüne Auflösung schießt, nach Wenzel, in blaßgrünen Krystallen an, die ein börnsteinsaures Kupfer (*Succinate de cuivre.* Cuprum succinicum) sind; es wird durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Sauerkleesäure und Weinsteinsäure zersetzt.

Wenzel a. a. O. S. 242.

§. 3058.

Das milchzuckersaure Kupfer (*Sacholate de cuivre.* Cuprum sacholacticum) ist noch unbekannt

kannt — Die Ameisensäure löset, nach Arvidson, das kohlenstoffsaure Kupfer auf, und aus der schönen blauen Auflösung schießen blaue, würflichte Krystallen an, die ein ameisensaures Kupfer (*Formiate de cuivre*. Cuprum formicicum) sind Sie verwittern an der Luft, lösen sich in sieben Theilen Wasser, brennen mit grüner Flamme, und lassen bei der Destillation die Säure nur im zersetzten Zustande von sich. Außer der Essigsäure und der Boraxsäure, zerlegen alle andere Säuren dieses Salz Sonst soll auch die Auflösung des Kupferoxydes in Ameisensäure nach der Krystallisation noch ein grünes Pulver und eine schwerlösliche, grüne Salzmasse geben. Ist dieses etwa ein ameisensaures Kupfer mit überschüssigem Oxyde?

Arvidson a. a. O. §. 13.

§. 3059.

Die Fettsäure löset das Kupfer auf, doch verdient das fettsaure Kupfer (*Sebate de cuivre*. Cuprum sebacicum) erst noch genauer untersucht zu werden. Aus der Auflösung des Kupfers in Schwefelsäure und Salpetersäure schlägt die Fettsäure nichts nieder.

Von Crell a. a. O. S. 67 und S. 126 u. f.

§. 3060.

Die Blausäure schlägt das reine Kupfer aus den gesättigten Auflösungen in Säuren, wenn sie gehörig

mit Wasser verdünnt wird, braunroth nieder; dieser Niederschlag ist blausaures Kupfer (*Prussiate de cuivre.* Cuprum borussicum). Das blausaure Kali ist auch ein vortreffliches Entdeckungsmittel des Kupfers, denn es zeigt die kleinste Menge von Kupfer, die sich in einer Säure aufgelöst befindet, durch die rothbraune Farbe an. — Das blasensteinsaure Kupfer (*Urate de cuivre.* Cuprum uricum) ist noch unbekannt.

§. 3061.

Die Hydrothionsäure bringt in den Auflösungen des Kupfers in Schwefelsäure und andern Säuren einen schwarzen Niederschlag hervor, der ein hydrothionsaures Kupfer (*Hydrothionate de cuivre.* Cuprum hydrothionatum) ist — zugleich scheidet sich auch ein Theil metallisches Kupfer ab. Das hydrothionsaure Kali scheidet das Kupfer aus allen sauren Auflösungen mit schwarzer Farbe ab. Auch die Hydrothionschwefelalkalien bewirken in den Kupferauflösungen schwarze Niederschläge, die aber gewiß auch Schwefel enthalten.

§. 3062.

Die Salzsäure löset das metallische Kupfer nur langsam und mit Beihülfe der Wärme auf. Es entbindet sich nur eine geringe Menge Wasserstoffgas, und die Auflösung besitzt eine braune Farbe, wenn die Säure konzentrirt war. Wenn man sie mit Wasser verdünnt,

oder ruhig stehen läßt, so setzt sich ein braunes Pulver ab, das vielleicht Kupferoxyd ist. Das Wasserkupferoxyd, oder das kohlenstoffsaure Kupfer lösen sich leicht in der Salzsäure auf, und die Auflösung besitzt eine grüne Farbe. Durch Verdunsten schießt aus der Flüssigkeit salzsaures Kupfer (*Muriate de cuivre.* Cuprum muriaticum) in kleinen Krystallen an, die gewöhnlich an der Luft zerfließen, wenn sie überschüssige Säure enthalten oder eisenhaltig sind. Ganz eisenfreies Kupfer, in reiner Salzsäure aufgelöst, giebt, bei dem langsamen Verdunsten, grüne, würflichte, an der Luft trocken bleibende Krystalle. Dieses salzsaure Kupfer besitzt einen unangenehmen, widrigen Geschmack, löset sich leicht im Wasser und im Alkohol, und ertheilt letzterm die Eigenschaft, mit grüner Flamme zu brennen. Heißer Alkohol nimmt mehr von dem salzsauren Kupfer in sich, als kalter, daher krystallisirt sich das Salz durch Abkühlen wieder aus diesem Lösungsmittel, und man kann sich des Alkohols auch bedienen, um das unreine salzsaure Kupfer zu reinigen. Nach Proust enthalten hundert Theile dieses Salzes 40 Theile schwarzes Kupferoxyd, 24 Theile Salzsäure, und 36 Theile Wasser.

§. 3063.

Wenn man das salzsaure Kupfer im Wasser löset, und mit der Flüssigkeit auf ein Papier schreibt, so bemerkt man, nach dem Abtrocknen, die Schriftzüge nicht,

allein bei der Erwärmung kommen sie mit gelber Farbe zum Vorschein, verschwinden dann allmählig bei dem Erkalten wieder, und können durch's Erwärmen wieder sichtbar gemacht werden. Die Auflösung des salzsauren Kupfers stellt also eine Art von sympathetischer Tinte vor. Sonst kann man auch die Schriftzüge des salzsauren Kupfers durch ammoniakalische Dämpfe mit einer blauen Farbe hervorbringen, die an der Luft grün wird, aber nicht wieder verschwindet.

§. 3064.

Wenn man die Auflösung des Kupfers in Salzsäure in einer Retorte dem Feuer aussetzt, so kann man das Salz bis zur Trockne destilliren, ohne daß es zersetzt wird; treibt man aber die Hitze weiter, so geht, nach Proust, ein Theil der Salzsäure als oxydirte Salzsäure über, indem das schwarze Kupferoxyd einen Theil seines Sauerstoffs abgiebt, und sich dadurch in ein anderes Kupferoxyd verwandelt, das nur 17 Procent Sauerstoff enthält. Unterbricht man nun die Destillation, so findet man in der Retorte ein weißes, salzsaures Kupfer, das als eine besondere Art anzusehen ist, und sich von dem vorigen dadurch unterscheidet, daß es weniger Säure und ein unvollkommenes Kupferoxyd enthält. Diese Erfahrung widerspricht der Behauptung, daß sich das Kupfer nur in einer Stufe der Oxydation darstellen lasse, oder macht doch davon eine Ausnahme. Durch ein starkes, anhaltendes Feuer läßt

sich endlich alle Salzsäure von dem Kupferoxyde abscheiden.

§. 3065.

Nach Proust's Versuchen enthalten hundert Theile des weißen, salzsauren Kupfers 24,66 Salzsäure, 63,00 Kupfer und 11,33 Sauerstoff. Dieses salzsaure Kupfer löset sich im Ammoniak auf, und giebt damit eine ungefärbte Auflösung, die aber durch Stehen an der Luft blau wird. Kaustisches Kali zersetzt das weiße, salzsaure Kupfer, wenn es damit erhitzt wird, und es scheidet sich ein schmutziggelbes Kupferoxyd ab. — Auch das Wasser zersetzt zum Theil das weiße, salzsaure Kupfer. Wenn man es in eine große Menge siedendes Wasser bringt, so wird es gelb, und es setzt sich ein Niederschlag ab. Dieser enthält aber doch immer noch etwas Salzsäure.

Proust in dem Journ. de phys. T. LI. S. 173 ff.

§. 3066.

Das krystallisirte grüne, salzsaure Kupfer zerfließt schon in einer mäßigen Wärme. Wenn man es im Wasser löset, und nur etwas weniges vom ätzenden Kali hinzusetzt, so entsteht ein grüner Niederschlag, der ebenfalls ein salzsaures Kupfer mit weniger Salzsäure (Muriate de cuivre au minimum d'acide) ist. Setzt man aber eine gehörige Menge vom ätzenden Kali,

Natrum oder Kalk hinzu, so erhält man ein Wasser-kupferoxyd von schöner, bergblauer Farbe.

§. 3067.

Das salzsaure Kupfer wird weder von der Schwefelsäure, noch Salpetersäure verändert, und die Salzsäure besitzt eine größere Verwandtschaft zu dem Kupferoxyde, als die Schwefelsäure; denn wenn man in eine Auflösung des schwefelsauren Kupfers Salzsäure schüttet, so wird die Flüssigkeit grün, und giebt die vorhin angeführte sympathetische Tinte (§. 3065), die ohne salzsaures Kupfer nicht entsteht; auch läßt sie bei der Vermischung mit Alkohol kein schwefelsaures Kupfer fallen. Bergman bemerkt aber, daß man durch Beihülfe der Wärme der Schwefelsäure wieder das Uebergewicht geben könne.

Bergman Opusc. phys. chem. Vol. III. S. 456.

§. 3068.

Die oxydirte Salzsäure löset das metallische Kupfer leicht auf, das entstandene Salz ist aber gewöhnliches salzsaures Kupfer und enthält keine oxydirte Salzsäure. Eine Verbindung der oxydirten Salzsäure mit Kupferoxyde ist überhaupt noch unbekannt. Wenn man gemeine Salzsäure über Kupferoxyde abzieht, so soll, nach Fourcroy, oxydirte Salzsäure übergehen und das Kupfer beinahe metallisch zurückbleiben. Diese Erfahrung würde, im Fall sie sich bestätigte, offenbar

beweisen, daß der Sauerstoff, in einer höhern Temperatur, der Salzsäure näher verwandt sey, als dem Kupfer, und sich daraus jene Erscheinung (§. 3065.) erklären lassen.

§. 3069.

Die salpetrigte Salzsäure löset das Kupfer leicht auf, selbst in der Kälte, die Auflösung sieht grün aus, und ist eigentlich salzsaures Kupfer, in Salpetersäure aufgelöst. Das grüne Pulver, was sich bisweilen daraus abscheidet, ist salzsaures Kupfer mit weniger Säure.

§. 3070.

Die Flußsäure wirkt auf das metallische Kupfer, aber nur sehr langsam und unvollkommen, leichter lösen sich das Kupferoxyd und das kohlenstoffsaure Kupfer in dieser Säure auf. Die Auflösung ist bläulich, und wird, nach Scheele, gallerartig (vermuthlich war die Säure nicht frei von Kieselerde), und durch gelindes Abdunsten schießt daraus das flußsaure Kupfer (*Fluate de cuivre.* Cuprum fluoricum) in würflichten, blauen, oder auch in länglichten Krystallen an. Sonst ist dieses flußsaure Kupfer noch nicht näher untersucht worden.

§. 3071.

Die Boraxsäure wirkt auf nassem Wege, selbst in der Siedhitze, nicht auf das metallische Kupfer, und eben-

falls kaum merklich auf die Kupferoxyde. Indessen läßt sich doch ein boraxsaures Kupfer (*Borate de cuivre*, Cuprum boracicum) darstellen, wenn man eine Lösung des boraxsauren Natrums in eine Auflösung des Kupfers in Salpetersäure tröpfelt. Es ist aber nöthig, daß das Natrum in dem Boraxsalze vorher völlig mit Boraxsäure gesättiget wird. Das boraxsaure Kupfer stellt ein blaßgrünes, schwerlösliches Pulver dar, das im Feuer leicht zu einem grünlichen durchsichtigen Glase schmelzt. Auch die trockne Boraxsäure fließt im Feuer mit dem Kupferoxyde zu einer gleichen Masse zusammen. Fast alle Säuren zersetzen dies boraxsaure Kupfer.

Kupfer und einige andere Körper.

§. 3072.

Man nimmt fast allgemein an, daß die ätzenden, feuerbeständigen Alkalien auf nassem Wege das Kupfer auflösen, wenn es fein genug zertheilt, bei'm Zugange der Luft damit gekocht werde, und so auch das Kupferoxyd; ich habe mich indessen durch eigene Erfahrungen überzeugt, daß die feuerbeständigen Alkalien, wenn sie nur völlig rein sind und mit reinem Kupferoxyde oder Wasserkupferoxyde, das keine Kohlenstoffsäure enthält, gekocht werden, davon nicht das geringste auflösen. Der Beitritt der Kohlenstoffsäure bewirkt hingegen eine

wirkliche Auflösung, eine dreifache Verbindung, die aus Kohlenstoffsäure, Kupferoxyd und dem Alkali besteht. Das kohlenstoffsaure Kali löset mehr Kupferoxyd, als das kohlenstoffsaure Natrum auf.

§. 3073.

Ganz anders verhält sich aber das liquide ätzende Ammoniak: dieses löset nicht nur das Kupferoxyd auf, welches frei von Kohlenstoffsäure ist, sondern bei'm Digeriren selbst das metallische Kupfer, und giebt damit eine schöne, dunkelhimmelblaue, vollkommen durchsichtige Flüssigkeit. Wenn man durch Ammoniak das Kupfer aus seinen Auflösungen in Säuren abscheidet, und zu viel Ammoniak hinzusetzt, so erfolgt allemal eine Auflösung des Niederschlags. Zugleich liefert das Verhalten des metallischen Kupfers zum Ammoniak eine Erscheinung, die sehr interessant ist. Wenn man nämlich in ein Glas etwas Kupferfeile wirft und hierauf das Glas vollkommen mit liquidem, ätzenden Ammoniak anfüllt, so, daß gar keine Luft mit im Glase bleibt, und es dann schnell und vollkommen mit einem gläsernen Stöpsel verschließt, so behält die Flüssigkeit ihre weiße Farbe und es erfolgt nicht die geringste Auflösung. Bleibt hingegen ein kleiner Theil der Flasche leer, so, daß etwas atmosphärische Luft mit eingeschlossen wird, oder öffnet man die Flasche öfterer, so erfolgt nach einigen Tagen eine Auflösung, die aber farbenlos ist. Läßt man sie jetzt an der Luft stehen, so fängt sie an,

auf der Oberfläche blau zu werden, und allmählig nimmt die blaue Farbe immer mehr zu, bis endlich die ganze Flüssigkeit gefärbt ist. Befindet sich noch unaufgelöstes, metallisches Kupfer in dem Glase, oder setzt man wieder von neuem Kupferfeile hinzu, und verschließt das Gefäß abermals, so verschwindet allmählig die Farbe wieder, kömmt aber wieder zum Vorschein, wenn der Stöpsel geöffnet wird. Diese Erscheinung scheint darauf hinzudeuten, daß doch das Kupfer mehr als eines Grades der Oxydation fähig sey, und sie würde sich auf folgende Art erklären lassen. In dem ganz mit Ammoniak angefüllten Gefäße kann keine Auflösung des metallischen Kupfers vor sich gehen, weil der Sauerstoff fehlt; ist hingegen etwas Luft mit eingeschlossen, oder wird das Gefäß eine Zeitlang geöffnet und dann wieder verschlossen, so erfolgt eine geringe Oxydation des Kupfers und eine Auflösung desselben in dem geringen Maaße, als Sauerstoff gegenwärtig ist; diese Auflösung ist aber ungefärbt. Oeffnet man jetzt das Gefäß, so tritt der Sauerstoff der Luft an das aufgelöste Kupferoxyd, erhebt es auf eine höhere Stufe der Oxydation und die Flüssigkeit färbt sich nun blau. Neu hinzugesetztes, oder noch vorhandenes metallisches Kupfer entzieht nun dem Kupferoxyde wieder einen Theil des Sauerstoffs und setzt es auf die vorige geringere Stufe der Oxydation zurück, daher das Verschwinden der Farbe.

Bergman Opusc. phys. chem. Vol. III. S. 389 f.

§. 3074.

Auch das kohlenstoffsaure Ammoniak löset das Kupfer bei dem Zugange der Luft und auch das Kupferoxyd leicht auf, und giebt damit eine dreifache Verbindung; daher schlägt auch die Kohlenstoffsäure das Kupfer aus der Auflösung im ätzenden Ammoniak nicht nieder.

§. 3075.

Verdunstet man die Auflösung des Kupfers in Ammoniak langsam, so entweicht der größte Theil des Ammoniaks, und nur eine geringe Menge bleibt, mit dem Kupfer verbunden, zurück. Ist indessen die Auflösung sehr mit Kupferoxyd gesättiget, und sie wird, mit Alkohol vermischt, der Kälte ausgesetzt, so krystallisirt sich das ammoniakalische Kupferoxyd (*Oxide de cuivre ammoniacale*) in schönen, dunkelblauen Krystallen. An der Luft verwittern diese Krystalle, verliehren das Ammoniak und werden in ein grünes, kohlenstoffsaures Kupferoxyd verwandelt. Tröpfelt man Säuren in die Auflösung des Kupfers in Ammoniak, so erhält man kaum Spuren eines bläulichen Niederschlags, ein kleiner Ueberschuß von Säure macht aber die Flüssigkeit bald wieder hell und färbt sie grün.

§. 3076.

Man bedient sich des Ammoniaks als eines Reagens zur Entdeckung des Kupfers, weil es schon durch

eine sehr geringe Menge Kupferoxyd stark gefärbt wird. Ist das Kupfer aber mit arsenigter Säure (§. 3044.), Kobaltmetall oder Zinn verbunden, so ist das Ammoniak nicht als Reagens anzuwenden, weil es gegen diese Substanzen eine nähere Verwandtschaft äußert, als gegen das Ammoniak.

Cadet in den Mém. de l'acad. des scienc. 1777. S. 472 ff. und in von Crells chem. Journ. Th. III. S. 178 ff.

§. 3077.

Wenn man das grüne Kupferoxyd, das etwas Kohlenstoffsäure enthält, in der Wärme mit konzentrirtem ätzenden Ammoniak erhitzt, so wird es augenblicklich blau, es entwickelt sich Stickstoffgas und das Oxyd wird dann braun, und endlich fast in den metallischen Zustand versetzt. Das Ammoniak wird hierbei zerlegt, indem sein Wasserstoff mit dem Sauerstoffe des Oxydes zu Wasser zusammentritt und der Stickstoff entweicht.

§. 3078.

Sehr viele Salze wirken auf das metallische und oxydirte Kupfer, und auf das erstere vorzüglich, wenn sie durch den Zutritt der Luft unterstützt werden. Die schwefelsauren Salze, das schwefelsaure Ammoniak ausgenommen, werden zwar nicht vom metallischen Kupfer zersetzt; allein wenn man die Lösungen dieser Salze in kupfernen Gefäßen bei'm Zutritt der Luft stehen läßt,

so werden sie bei'm Krystallisiren grünlich gefärbt und zeigen Spuren von Kupfer. Alle ammoniakalische Salze, ferner die weinsteinsauren, essigsauren, und überhaupt die Salze der Säuren, mit zusammengesetzten Grundlagen, nehmen alle leicht etwas Kupfer auf.

Trommsdorff über das Verhalten einiger Neutralsalze zum Kupfer; in seinem Journale der Pharmacie. B. II. St. 1. S. 70 f. und St. 2. S. 181 ff.

§. 3079.

Das salzsaure Natrum soll, nach mehreren Schriftstellern, das metallische Kupfer auch auflösen; ich habe aber gefunden, daß nur dann eine Auflösung erfolgt, wenn dieses Salz nicht rein ist, und noch salzsauren Kalk, oder salzsaure Talkerde enthält. Daß Kupfer, mit salzsaurem Natrum geschmolzen und der Luft ausgesetzt, sich mit einem grünen Kupferoxyde überzieht, rührt wohl nur von der Feuchtigkeit und dem Sauerstoffe der Luft her.

§. 3080.

Das salpetersaure Kali verpufft im Glühen mit dem Kupfer ziemlich lebhaft, und wird dadurch in ein schwarzbraunes Oxyd verwandelt, das für sich im Feuer zu einem dunkelbraunen Glase fließt. Wenn die verpuffte Masse nicht gleich, sondern erst nach einiger Zeit mit Wasser ausgekocht wird, so zieht das Kali des zer-

störten Salzes etwas Kohlenstoffsäure an, und giebt dann bei dem Auswaschen eine alkalische Flüssigkeit, die etwas kupferhaltig ist.

§. 3081.

Das oxydirtsalzsaure Kali detonirt ebenfalls im Feuer mit dem metallischen Kupfer, übergießt man die verpuffte Masse mit Wasser, so löset dieses das entstandene salzsaure Kali, und das Kupferoxyd bleibt rein zurück. Das sehr fein zertheilte und erwärmte Kupfer läßt sich auch mit dem oxydirtsalzsauren Kali auf dem Ambos mit dem Hammer entzünden, ohne jedoch eine lebhafte Explosion zu verursachen. Der Versuch gelingt am besten, wenn man dem Gemenge ein klein wenig Schwefel zusetzt.

§. 3082.

Das metallische Kupfer zerlegt in der Hitze das salzsaure Ammoniak vollkommen, es entbindet sich Wasserstoffgas und gasförmiges Ammoniak, und im Rückstande findet man salzsaures Kupfer. Die Oxydation des Kupfers bei dieser Zerlegung wird nicht blos durch die im Destillirgefäße enthaltene Luft bewirkt, sondern erfolgt auch auf Kosten des Krystallisationswassers, daher das Wasserstoffgas und das wenige tropfbarflüßige Ammoniak. Letzteres ist blau gefärbt, weil es einen kleinen Antheil Kupferoxyd aufgelöst enthält. Auch das Kupferoxyd zersetzt das salzsaure Ammoniak, und

man erhält hierbei das Ammoniak zum Theil mit Kohlenstoffsäure verbunden, wenn das Kupferoxyd welche angezogen hatte.

§. 3083.

Wenn man nur wenig Kupfer, oder, noch besser, Kupferoxyd mit dem salzsauren Ammoniak vermengt, und der Sublimation unterwirft, so wird nur ein kleiner Theil dieses Salzes zerlegt, und das andere Salz steigt unzersetzt auf, wird aber durch das Kupferammoniak blaugrün gefärbt. Ehemals war dieses Salz in der Pharmacie gebräuchlich. Man nimmt dazu auf 60 Theile salzsaures Ammoniak einen Theil Kupferoxyd.

§. 3084.

Aber auch auf nassem Wege wird das salzsaure Ammoniak durch das Kupfer zerlegt. Man löse einen Theil salzsaures Ammoniak im Wasser, lege drei Theile Kupferbleche in diese Lösung und lasse sie in einem offenen Gefäße stehen. Nach einiger Zeit findet man das Kupfer mit einer grünen Masse bedeckt und zerfressen. Sammelt man diese, wäscht sie aus und trocknet sie, so stellt sie eine schöne, grüne Mahlerfarbe vor, die unter dem Namen braunschweiger Grün bekannt ist. Sehr wahrscheinlich ist diese grüne Substanz nichts anders als salzsaures Kupfer mit weniger Säure (au minimum d'acide). Die Kupferbleche können auf

diese Art so lange behandelt werden, bis sie ganz in dieses Salz verwandelt sind. Zwölf Theile metallisches Kupfer geben auf diese Art siebenzehn Theile der grünen Farbe.

Göttlings Versuche einer verbesserten Methode den Salmiak zu bereiten. Weimar 1782. 8.

§. 3085.

Auch die mehrsten Oele und Fette greifen das metallische Kupfer an, wenn sie mit demselben bei dem Zugange der Luft stehen bleiben. Noch leichter lösen sich die Kupferoxyde darinne auf.

§. 3086.

Der Schwefel geht mit dem Kupfer leicht eine Verbindung ein, und es giebt mehrere Verfahrungsarten, um diese Verbindung zu bewerkstelligen. Je nachdem aber diese verschieden sind, zeigen auch die Zusammensetzungen andere Eigenschaften. Wenn man Schwefel und Kupferfeile mit Wasser zu einem Teige anrührt, und das Gemenge der Luft aussetzt, so fängt es an sich aufzublähen, erwärmt sich, und verwandelt sich zuletzt in eine braunrothe Masse, die an der Luft langsam verwittert, und zu schwefelsaurem Kupfer wird. Diese Zersetzung erfolgt aber sehr langsam.

§. 3087.

Wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen Schwefel und Kupfer in einen bedeckten Schmelztiegel trägt, und allmählig bis zum Glühen erhitzt, so erhält man eine schwarzbraune Masse die ein Schwefelkupfer (*Sulfure de cuivre.* Cuprum sulphuratum) ist. Diese Verbinduug ist spröde fließt im Feuer leichter als das reine Kupfer, bei dem Rösten wird sie zersetzt, und wenn man sie dann an der Luft liegen läßt, und nachher auslaugt, so läßt sich daraus schwefelsaures Kupfer abscheiden. Nimmt man mehr Schwefel als Kupfer, so ist das entstandene Schwefelkupfer noch leichtflüssiger und krystallisirt bei dem Erkalten.

§. 3088.

Der Schwefelkali löset im Flusse auf trocknem Wege das metallische Kupfer auf, und giebt damit eine braune Masse, sie löset sich im kochenden Wasser größtentheils, und die Säuren schlagen daraus ein Schwefelkupfer nieder, das aber wahrscheinlich auch Hydrothionsäure enthält. Auch in der wässrigen Lösung des Hydrothion-Schwefelkali läuft das metallische Kupfer bald an, und wird schwarzbraun gefärbt.

§. 3089.

Der Phosphor geht auch mit dem Kupfer leicht eine Verbindung ein. Pelletier erhielt das Phosphorkupfer (*Phosphure de cuivre*. Cuprum phosphoratum), indem er gleiche Theile metallisches gefeiltes Kupfer und glasartige Phosphorsäure mit einem Sechszehntheile Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel schmolz. Auch ohne Kohlenpulver gab ein Gemenge von gleichen Theilen Phosphorsäure und Kupfer im Feuer Phosphorkupfer. Wurde Phosphor auf rothglühendes, in einem Schmelztiegel befindliches Kupfer geworfen, so entstand ebenfalls diese Verbindung. Das mit Phosphor gesättigte Kupfer besitzt eine grauweiße Farbe, ist metallisch glänzend, zeigt bisweilen Regenbogenfarben, ist körnig, und von dichtem, harten Gefüge. Es ist leichtflüßiger, als das metallische Kupfer. Im Feuer, bei'm Zugange der Luft, verbrennt der Phosphor, und das Kupfer bleibt als eine schwarze Schlacke zurück. An der Luft wird es allmählig zersetzt, verändert seine Farbe, verliehrt den Glanz, zerfällt und verwandelt sich endlich in phosphorsaures Kupfer. In verschlossenen Gefäßen aber läßt es sich Jahrelang unverändert aufbewahren.

Pelletier a. a. O. Ueber das Phosphor-Kupfer, von Herrn Sage; in von Crells chem. Annal. 1792. B. I. S. 33. ff.

Kupfer und andere Metalle.

§. 3090.

Das Kupfer läßt sich mit den meisten Metallen verbinden, und giebt mit mehrern derselben sehr brauchbare und nützliche Metallgemische. Gold und Kupfer schmelzen leicht zusammen, und das erstere erhält dadurch nicht nur eine höhere Farbe, größere Härte und Leichtflüssigkeit, sondern das Gemisch hat auch ein geringeres, eigenthümliches Gewicht, als es der Berechnung zu Folge haben sollte. Da das Kupfer dem Golde wenig von seiner Geschmeidigkeit raubt, wenn es demselben in geringer Menge zugesetzt wird, so bedienet man sich dieser Versetzung zu Goldarbeiten, und zu Münzen, wozu das reine Gold zu weich seyn und sich bei'm Gebrauche bald abnutzen würde.

Die Versetzung des Goldes mit Kupfer heißt die rothe Karatirung zum Unterschiede der Versetzung dieses edlen Metalles mit Silber, welches die weisse Karatirung heißt. Wird das Gold mit Kupfer und Silber zugleich versetzt, so nennt man es die gemischte Karatirung. Man drückt den Grad der Versetzung (Beschickung, Legierung) des Goldes mit Kupfer, oder Silber, oder mit beiden zugleich nach Karaten und Grainen aus, welche anzeigen, wie viel feines Gold in der Mark des legirten oder versetzten enthalten ist. Eine Mark feines Gold heißt nähmlich eine feine Mark, hingegen eine Mark versetztes, eine beschickte Mark, und ihr Gehalt am reinen Golde das Korn. Eine weitere Auseinandersetzung, so wie die Bestimmung des Korns in dem legirten Golde durch die Probier- oder Streichnadel, gehört nicht hierher.

§. 3091.

Da das Kupfer sich mit dem Golde zusammenschmelzen läßt, so ist auch leicht zu begreifen, daß sich das Kupfer ganz fein mit dem Golde überziehen lassen muß und darauf gründet sich das Vergolden des Kupfers und des Messings (einer Verbindung aus Zink und Kupfer). Man hat dabei eine doppelte Art von Vergoldung, die kalte und die Feuervergoldung. Zu beiden muß die Oberfläche des zu vergoldenden Metalles von allem Schmutz und anhängenden Oxyde wohl gereiniget seyn, weil sonst das Gold nicht haftet.

Die Reinigung der zu vergoldenden Stücke geschieht nach der verschiedenen Beschaffenheit derselben durch Abschleifen, Absieden mit Salze, Weinstein, Abbürsten mit drähternen Kratzbürsten u. s. w. Zur kalten Vergoldung tränkt man Leinwand mit einer gesättigten Auflösung des Goldes in salpetrigter Salzsäure wohl ein, und verbrennt sie nach dem Trocknen zur Kohle, und reibt diese vermittelst eines feuchten Korkes auf die zu vergoldenden Arbeiten, wäscht sie dann und polirt sie mit dem Stahle. Fester und dauerhafter ist die Vergoldung im Feuer, wo man auf zu vergoldenden Sachen ein Goldamalgama gleichförmig aufträgt, nachdem sie vorher mit einer Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure bestrichen worden sind. Das Quecksilber wird dann wieder in der Hitze abgeraucht, worauf ein dünner Goldüberzug zurückbleibt, der durch den Polierstahl seinen Glanz wieder erhält. Sonst hat man auch noch eine dritte Art von Vergoldung, welche man die nasse nennt, die bei sehr zarten Arbeiten von Kupfer oder Messing angewendet wird. Sie besteht darinne, daß man diese Sachen eine kurze Zeit in eine sehr mit Wasser verdünnte Goldauflösung legt, nachher abwäscht und polirt. Auf die zu allen diesen Arbeiten nöthigen Handgriffe und die weitläuftigere Be-

schreibung derselben kann ich mich hier nicht einlassen. — Auf eben diese Art, wie das Kupfer und Messing, kann auch das Silber vergoldet werden.

§. 3092.

Das Kupfer schlägt das Gold aus seinen Auflösungen in den Säuren als ein reines metallisches Pulver nieder, welches durch das Polieren sogleich seinen vollen Metallglanz erhält. Auch das in verschiedenen Säuren aufgelöste Kupfer schlägt das Gold aus der salpetrigtsauren Salzsäure metallisch nieder. Auf diese Art kann man das Gold sehr rein aus seiner Auflösung in salpetrigtsaurer Salzsäure niederschlagen, wenn man diese mit einer Lösung des essigsauren Kupfers versetzt. Der Niederschlag erfolgt aber langsam, und um alle anhängende Kupfertheile wegzuschaffen, muß man ihn mit etwas Ammoniak digeriren, und dann mit Wasser auswaschen. Bei dieser Zerlegung verbindet sich das Kupfer mit der Salzsäure der Goldauflösung, und der Sauerstoff des Goldes tritt an die salpetrigte Säure, vielleicht auch an das Kupfer, und das Gold, welches in der verdünnten und veränderten Auflösung nicht mehr auflöslich ist, scheidet sich metallisch ab. Viele Chemiker behaupten auch, daß das schwefelsaure Kupfer das Gold aus der salpetrigtsauren Salzsäure niederschlage, was aber andere hingegen nicht bestätiget gefunden haben.

§. 3093.

Auch die Platina gehet mit dem Kupfer leicht eine Verbindung ein, und die so strengflüssige Platina wird dadurch leichtflüssiger. Wenn man eine geringe Menge Platina mit dem Kupfer zusammenschmilzt, vom sechsten bis zum zwanzigsten Theile, und noch weniger, so wird das Kupfer vortrefflichroth von Farbe, fein vom Bruche, läßt sich noch gut strecken, erlangt eine größere Härte, und nimmt deshalb eine schöne Politur an, und ist dem Rosten weit weniger ausgesetzt, als das reine Kupfer. Schmilzt man hingegen einen Theil Platina mit zwei oder drei Theilen Kupfer zusammen, so ist das entstandene Platinahaltige Kupfer sehr hart, spröde, bleich von Farbe und grobkörnig.

Eine Verbindung von Platina, Kupfer und etwas Arsenik, soll eine vorzügliche Masse zu Spiegeln für Teleskope abgeben.

§. 3094.

Das metallische Kupfer schlägt die Platina aus ihren Auflösungen in den Säuren nieder, aber die Kupfersalze bringen darinne keinen Niederschlag hervor.

§. 3095.

Das Silber verbindet sich auch leicht mit dem Kupfer, verliehrt dadurch etwas von seiner weißen Farbe, wird röther, härter und klingender, ohne viel von seiner Geschmeidigkeit einzubüssen, wenn nähmlich des

Kupfers nicht zu viel ist. Die Versetzung des Silbers mit Kupfer ist sehr gewöhnlich zu den Arbeiten des Silberarbeiters und zu den Münzen. Diese Versetzung wird nach der Anzahl der Lothe von feinem Silber benennt, die in der Mark des legirten enthalten sind. Eine Mark reines Silber heißt, wie bei'm Golde, eine feine Mark, eine versetzte aber eine legirte, beschickte oder rauhe Mark, und der Gehalt am feinen Silber darinne ihr Korn.

§. 3096.

Das Kupfer und auch andere unedle Metalle, die mit dem Golde oder Silber verbunden sind, lassen sich davon auf nassem Wege wieder abscheiden. Aber auch auf trocknem Wege geht diese Scheidung vor, und man könnte dadurch das Gold und Silber reinigen. Die edeln Metalle bleiben nähmlich im Feuer bei dem Zugange der Luft unverändert, während die unedlen sich oxydiren. Wenn man also ein kupferhaltiges Gold oder Silber einer Hitze aussetzte, die anhaltend genug wäre, so würde sich das Kupfer allmählig oxydiren, und von dem edlen Metalle trennen. Diese Arbeit würde indessen zu langweilig seyn, und man würde demohngeachtet seinen Zweck nur sehr unvollständig erreichen, weil eine gewisse Menge Kupfer durch die edeln Metalle vor der Einwirkung der Luft geschützt wird. Da nun aber das Blei im Feuer sich leicht oxydirt und verglaset, und auch dadurch die Oxydation

anderer unedlen Metalle befördert, so bedient man sich des Bleies sowohl im Kleinen als im Großen, um die edeln Metalle vom Kupfer auf trocknem Wege zu reinigen, welche Arbeit das Abtreiben genannt wird. Da diese Arbeit erst in der angewandten Chemie kann abgehandelt werden, so wollen wir hier nur einiges wenige davon berühren. Im Kleinen geschieht das Abtreiben im Probierofen unter der Muffel, in den Kapellen, welches kleine halbkugelförmig ausgehölte Gefäße von Knochen = oder Holzasche sind. Nachdem sie durch Ausglühen von aller anhängenden Feuchtigkeit befreiet sind, wird das kupferhaltige Silber mit einer verhältnißmäßigen Menge Blei darinne zusammen geschmolzen, dann noch Blei hinzugesetzt, und alles bei einem schicklichen Feuersgrade behandelt. Das Blei oxydirt sich und löset das Kupfer auf, und das entstandene halbverglaste Bleioxyd ziehet sich in die Kapelle ein, endlich bleibt das reine Silberkorn zurück, wenn die Arbeit gut von Statten gegangen ist. Eben so wird das kupferhaltige Gold behandelt. Eine sorgfältige Regierung des Feuers, und eine große Genauigkeit ist zu diesen Versuchen nöthig, die auch mehrere Uebung und auch mancherlei Handgriffe erfordern, wenn sie gelingen sollen. Im Großen geschiehet dieses Abtreiben in dem Treibofen, auf dem Treibeheerde, der gleichsam eine große Kapelle vorstellt, und von Holzasche gebauet ist, und von welchen das entstandene halbverglaste Bleioxyd zum Theil abfließt, zum Theil eingesogen wird.

§. 3097.

Da das salpetersaure Kali im Feuer die unedeln Metalle oxydirt, die edeln hingegen nicht, und da die entstandenen Metalloxyde wegen ihres geringern specifischen Gewichts auf den edeln schwimmen, und jene sich davon trennen lassen, so bedient man sich dieses Salzes zur Reinigung des Silbers vom Kupfer. Zu dem Ende verwandelt man erst das Silber in dünne Platten, die man in kleine Stückchen zerschneidet, oder in Körner, und vermengt es mit dem vierten Theile seines Gewichts recht trocknem salpetersauren Kali, dem achten Theil reinen Kali, und dem zwanzigsten Theil fein gestoßenem Glase. Man schüttet das Gemenge in einen Schmelztiegel, der davon nur bis zur Hälfte angefüllt werden darf, und küttet einen andern kleinen, in dessen Boden ein Loch ist, umgekehrt darüber. Man giebt nun ein mäßiges Feuer, worauf man ein Geräusch wahrnimmt, und zugleich wird eine glühende Kohle, die über das Loch im Boden des Tiegels gehalten wird, mit lebhaften Lichte glänzen. Nimmt man dieses nicht mehr wahr, so verstärkt man das Feuer bis zum Schmelzen des Silbers, und läßt dann alles ruhig erkalten. Man findet nach beendigter Arbeit das Silber unter einer grünen alkalischen Schlacke. Wenn das Silber noch nicht rein genug ist, so muß man diese Arbeit noch einigemahle wiederhohlen. Giebt man zu starkes Feuer, so wird leicht etwas Silber versprützt. Man erleidet zwar, auch bei der größten Sorgfalt, im-

mer etwas Verlust an Silber; allein da diese Reinigungsart so wenig umständlich ist, und durch öftere Wiederholung ein sehr feines geschmeidiges Silber giebt, so wird sie noch immer beibehalten.

§. 3098.

Eine andere Methode, das Silber vom Kupfer zu reinigen, halb auf nassem, halb auf trocknen Wege, hat in den neuern Zeiten Hildebrandt bekannt gemacht; sie gründet sich darauf, daß das Silberoxyd im bloßen Feuer, ohne Zusatz, seinen Sauerstoff wieder verliehrt, und in den metallischen Zustand zurückkehrt, das Kupferoxyd hingegen nicht. Zu dem Ende löset man das kupferhaltige Silber in Salpetersäure auf, schlägt die Auflösung mit reinem Kali nieder, und wäscht den Niederschlag, der aus Kupferoxyd und Silberoxyd besteht, mit reinem Wasser ab, und trocknet ihn stark aus. Man ersetzt ihn dann mit dem vierten Theile kalzinirtem boraxsauren Natrum, und setzt ihn in einem gut verschlossenen Tiegel dem Gebläse aus, worauf man nach dem Erkalten das reine Silber unter einer Kupferschlacke im Tiegel findet.

Angabe einer leichten und einfachen Methode, das Silber vom Kupfer zu scheiden, von Herrn Prof. Hildebrandt; in von Crells chem. Annal. 1794. B. II. S. 9 ff.

§. 3099.

Wenn nur eine sehr geringe Menge Kupfer mit dem Silber verbunden ist, so läßt sich diese auch durch

Schmelzen mit Boraxsäure davon trennen, wenn man es so lange wiederholt, bis die Säure nicht mehr vom Kupfer gefärbt wird. — Um hingegen wenig Silber von einer großen Menge Kupfer abzusondern, bedienet man sich im Großen einer besondern Operation, die man das Saigern nennt, und die in der angewandten Chemie ausführlicher abgehandelt wird. Sie beruhet darauf, daß das Silber eine größere Verwandtschaft mit dem Bleie hat, als mit dem Kupfer, und auch mit demselben in einer Hitze schmelzt, bei der das Kupfer noch fest bleibt. Man schmilzt zuerst das silberhaltige Kupfer mit der gehörigen Menge Blei völlig zusammen, und gießt es in runde Kuchen aus; diese werden nachher in einem besondern Ofen (Saigeröfen) einer solchen Hitze ausgesetzt, daß das Blei zum Schmelzen kömmt, und mit dem Silber verbunden herausfließt, und das Kupfer ungeschmolzen als eine poröse Masse zurückbleibt, aus der nachher in einer größern Hitze noch etwas silberhaltiges Blei ausgeschmolzen wird. Das Blei wird nun von dem Silber durch Abtreiben geschieden.

*

Das sogenannte Weißsieden ist auch eine Arbeit, wodurch etwas Kupfer vom Silber auf nassem Wege getrennt wird; diese Arbeit wird vorzüglich bei Münzen angewendet, und besteht darinne, daß die geschnittenen Silberplatten, ehe sie das Gepräge erhalten, mit einer Lauge aus Weinstein und salzsaurem Natrum und Wasser gekocht werden; es wird dadurch das Kupfer auf der Oberfläche weggenommen, und dem Metalle ein schönes Ansehen gegeben.

§. 3100.

Das Kupfer schlägt das Silber aus seinen Auflösungen und Säuren metallisch nieder. Wenn man in die Auflösung des Silbers in Salpetersäure ein reines Kupferblech legt, so legt sich das Silber als eine glänzende Silberkruste an, die eine Art von Krystallisation zeigt; spült man sie mit Wasser ab, so läßt sie sich nach dem Trocknen zusammenschmelzen. Es sind aber nur 31 Theile metallisches Kupfer nöthig, um 100 Theile Silber niederzuschlagen; da nun hierbei ein Theil Salpetersäure frei bleibt, so greift dieser das übrige Kupfer an, und löset es auf, daher entbindet sich viel Salpetergas, wenn die Silberauflösung konzentrirt ist.

§. 3101.

Die geschwindeste Art, das Silber zu reinigen, und zugleich die Menge desselben in einem kupferhaltigen Gemische zu bestimmen, ist offenbar die Auflösung desselben in Salpetersäure, und Niederschlagung durch Kupfer (§. 3100.). Dem niedergeschlagenen Silber hängt zwar immer noch etwas Kupfer an, wovon man es am besten befreiet, wenn man es mit Ammoniak digerirt, und nachher mit heißem Wasser fleißig auswäscht. Man bedient sich dieser Scheidung des Silbers durch Kupfer auch gewöhnlich, um das in der Salpetersäure steckende Silber bei der Scheidung des Goldes durch die Quart niederzuschlagen, indem man

die Silberauflösung in kupfernen Kapseln so lange stehen läßt, bis alles Silber sich abgeschieden hat. Aus dem erhaltenen salpetersauren Kupfer scheidet man die Säure wieder durch Destillation ab.

§. 3102.

Wenn man eine Auflösung des Silbers in Salpetersäure mit einer Auflösung des Kupfers in Salzsäure zusammenbringt, so verwechseln beide ihre Bestandtheile, es fällt salzsaures Silber zu Boden, und die Flüssigkeit enthält salzsaures Kupfer.

§. 3103.

Der Schwefel und das Schwefelkali sind dem Kupfer näher verwandt als dem Silber; wenn man daher silberhaltiges Kupfer mit Schwefel oder Schwefelkali schmilzt, so verbindet sich das Kupfer damit, und das Silber scheidet sich ab. Diese Reinigungsart ist übrigens sehr unsicher, denn wenn man nicht das rechte Verhältniß vom Schwefel oder Schwefelkali trifft, so wird leicht ein Theil vom Silber mit aufgelöst.

§. 3104.

Da sich Kupfer und Silber leicht miteinander verbinden, so läßt sich auch das Kupfer, oder ein kupferhaltiges Gemische z. B. Messing, leicht mit Silber überziehen oder versilbern. Zu der kalten Versilberung bedienet man sich entweder blos des aus der

Salpetersäure niedergeschlagenen, staubartigen, metallischen Silbers, das man mit saurem weinsteinsauren Kali, auch wohl unnützerweise mit salzsaurem Natrum oder schwefelsaurer Thonerde vermengt, und damit die zu versilbernden Sachen anreibt; oder man taucht die Kupferarbeiten, nachdem sie mit einer verdünnten salpetersauren Quecksilberlösung bestrichen sind, in eine gesättigte und mit destillirtem Wasser verdünnte Auflösung des Silbers in Salpetersäure, glühet sie nachher aus und polirt sie. Die heiße Versilberung geschiehet durch ein Silberamalgama, das man gleichförmig auf die mit Quecksilberauflösung bestrichenen Arbeiten trägt, worauf man nachher das Quecksilber im Feuer verdampfen läßt.

§. 3105.

Mit dem Kupfer gehet das Quecksilber sehr schwer eine Verbindung ein, allein sie läßt sich doch bewerkstelligen, wenn man ganz feines Blattkupfer mit heißem Quecksilber lange genug zusammenreibt. Leichter erhält man, nach Sokoloff, ein Kupferamalgama auf folgende Art: man löset schwefelsaures Kupfer in Wasser, und setzt nachher salzsaures Ammoniak hinzu; hierauf legt man eine Stange Zinn, oder Eisen, oder Zink hinein, an welche sich das Kupfer niederschlägt, das nun, mit dem Quecksilber zusammengerieben, leicht ein Amalgama giebt. Nach Vogel erhält man auch leicht ein Kupferamalgama, wenn man gleiche Theile

Zinnamalgama und schwefelsaures Kupfer untereinander reibt, wobei sich Feuchtigkeit absondert und Erhitzung entsteht. Das Zinn schlägt hier eigentlich das Kupfer nieder, und verbindet sich mit der Schwefelsäure, das ausgeschiedene Quecksilber aber geht mit dem Kupfer in Verbindung.

Sokoloff, die beste Art, Kupferamalgama zu bereiten, in den Act. acad. petropol. 1782. P. II. S. 247 ff. übers. in von Crells chem. Annal. 1789. B. I. S. 250 ff.

§. 3106.

Das metallische Kupfer schlägt das Quecksilber aus seiner Auflösung in Salpetersäure und wahrscheinlich allen andern Säuren in metallischer Gestalt nieder, und ein Kupferblech wird sogleich mit Quecksilber überzogen, wenn es in eine Lösung des salpetersauren Kupfers getaucht wird. Dieses ist auch der Fall mit dem ätzenden salzsauren Quecksilber. Auf trocknem Wege läßt sich das salzsaure Quecksilber durch Kupfer nicht zersetzen.

Hildebrandt über die Verquickung des Quecksilbers mit Kupfer, und die Sublimation des Kupferkalks mit Salpetersäure, in von Crells chem. Annal. B. I. S. 112.

§. 3107.

Der Schwefel ist mit dem Kupfer ebenfalls näher verwandt, als mit dem Quecksilber. Destillirt man

daher Zinnober mit metallischem Kupfer, so erhält man Quecksilber, und in der Retorte bleibt Schwefelkupfer zurück.

§. 3108.

Blei und Kupfer schmelzen zwar im Feuer leicht zusammen, aber die Verbindung ist doch nicht dauerhaft, denn in einer mäßigen Hitze sondert sich das Kupfer wieder vom Bleie ab; darauf gründete sich eben das vorhin angeführte Saigern (§. 3099.) In einem heftigen Feuer verglaset sich das mit dem Kupfer verbundene Blei sehr bald, und bewirkt auch eine schnellere Oxydation des Kupfers selbst. Sehr weniges Blei soll die Farbe des Kupfers erhöhen, womit jedoch Gmelin's Erfahrungen nicht gut übereinstimmen.

Gmelin in v. Crells chem. Annal. 1792. B. 1. S. 324 ff.

§. 3109.

Die Verwandschaften des Kupferoxydes und des Bleioxydes zu den Säuren auf nassem Wege verdienen erst noch eine nähere Bestimmung. — Dem Schwefel und dem Schwefelkali ist das Kupfer auf trocknem Wege näher verwandt, als das Blei es ist.

§. 3110.

Wißmuth und Kupfer lassen sich im Flusse mit einander verbinden, und das Gemisch ist bleichroth und

spröde, und hat die Dichtigkeit, die es der Berechnung zu Folge haben sollte. In einer starken Hitze, bei'm Zutritt der Luft, verglaset sich der Wißmuth und verschlackt auch das Kupfer, man könnte sich daher desselben zum Abtreiben des Goldes und Silbers, anstatt des Bleies, bedienen, wenn sein höherer Preis kein Hinderniß wäre. Vier Theile Wißmuth verschlacken einen Theil Kupfer, der dagegen vom Bleie wenigstens 16 Theile erfordert.

§. 3111.

Das Kupfer schlägt den Wißmuth aus den Auflösungen in Säuren metallisch nieder, und scheidet auf trocknem Wege auch den Schwefel vom Wißmuthe ab.

§. 3112.

Nickel und Kupfer schmelzen zwar etwas schwer, aber doch vollkommen im Feuer zusammen, und geben eine röthliche, noch dehnbare Masse. Der Nickel schlägt das Kupfer aus seinen Auflösungen in den Säuren metallisch nieder, und ist auch auf trocknem Wege dem Schwefel und dem Schwefelkali näher verwandt, als das Kupfer.

Arsenik.

§. 3113.

Der Arsenik (*Arsenic.* Arsenicum) ist ein sprödes Metall, das ein blättriges Gefüge und eine schwärzlichgraue Farbe besitzt. Auf dem frischen Bruche ist es weißgrau und stark glänzend. Nach Bergman ist sein specifisches Gewicht gegen destillirtes Wasser 8,310, nach Guyton aber nur 5,763. Dieses Metall ist sehr zerbrechlich, läßt sich leicht zwischen den Fingern zerreiben und in ein sehr feines Pulver verwandeln. Auf der Oberfläche ist es oft regenbogenfarbig angelaufen, überhaupt läuft es an der Luft bald an, und wird erst gelblich, dann grau und endlich schwarz, und verliehrt dabei allen metallischen Glanz. Wegen seiner großen Sprödigkeit läßt es sich durchaus nicht ausdehnen.

Der Arsenik findet sich in der Natur, 1) gediegen (dieser wird gewöhnlich, sehr mit Unrecht, Scherbenkobalt, Fliegenstein genannt), oder mit Eisen verbunden, auch in metallischer Gestalt (Arsenikkies oder Mißpickel), oder mit etwas Silber und Eisen verbunden (Weißerz). 2) Oxydirt. 3) Vererzt mit Schwefel verbunden, (Rauschgelb, Auripigment). Außerdem findet sich der Arsenik, als arsenigte Säure, in sehr vielen andern Erzen. — Im gemeinen Leben nennt man gewöhnlich die arsenigte Säure weißen Arsenik und versteht darunter keineswegs das Metall.

§. 3114.

Im Feuer verflüchtiget sich der Arsenik und läßt sich in verschlossenen Gefäßen vollkommen aufsublimiren.

Wenn die Sublimation langsam und bei einem mäßigen Feuer geschieht, so findet man das sublimirte Metall mehr oder weniger regelmäßig krystallisirt, und zwar in Achtecken, oder auch in vierseitigen Säulen. Bei'm Zugange der Luft verbrennt der Arsenik im Feuer mit einer weißlicht-bläulichen und dunkeln Farbe, und verflüchtiget sich als ein weißer Dampf, der sich an kalte Körper anlegt und arsenigte Säure (§. 306.) ist.

Die mehrste arsenigte Säure wird als Nebenprodukt bei dem Rösten der Kobalterze, in einem gewölbten Ofen, der mit einem langen hölzernen Rauchfange umgeben ist, den man den Giftfang nennt, erhalten.

§. 3115.

Daß das weiße Oxyd des Arseniks eine wirkliche Säure ist, und als eine unvollkommene Säure betrachtet werden muß, haben wir bereits oben (§. 307 ff.) gesehen, wo wir die Eigenschaften derselben abgehandelt haben. Daß diese arsenigte oder unvollkommene Säure sich in Arseniksäure oder vollkommene Säure verwandeln läßt, wenn man sie in Salzsäure auflöset und mit Salpetersäure behandelt, wissen wir ebenfalls.

§. 3116.

Der metallische Arsenik wird vom reinen Wasser nicht gelöst, wenn aber das Wasser bei dem Zugange der Luft über dem Arsenik stehen bleibt, so nimmt es allerdings einen Theil desselben in sich, so wie es auch

auf den Arsenik wirkt, der an der Luft zu einem schwarzen Pulver zerfallen ist. Ich halte dieses schwarze Pulver für ein eigentliches Arsenikoxyd (Oxide d'arsenique noir).

§. 3117.

Sowohl die arsenigte Säure, als auch die Arseniksäure lassen sich, durch den Zusatz kohlenstoffhaltiger Substanzen, in verschlossenen Gefäßen wieder in Arsenik verwandeln (§. 309.); auch scheidet das Wasserstoffgas den Sauerstoff aus der Arseniksäure ab.

Arsenik und Säuren.

§. 3118.

Der Arsenik wird in der Siedhitze von der konzentrirten Schwefelsäure angegriffen, und wenn man in einer Retorte Arseniksäure mit konzentrirter Schwefelsäure kocht, so erhält man schwefligtsaures Gas, und zuletzt bleibt in der Retorte arsenigte Säure zurück, der aber gewöhnlich noch etwas Schwefelsäure anhängt. Die Wirkung der Schwefelsäure auf die arsenigte Säure haben wir weiter oben abgehandelt (§. 507), die Auflösung ist keineswegs als ein metallisches Salz, sondern als eine Verbindung von zwei Säuren zu betrachten, womit auch Bucholzens neuere Erfahrungen übereinstimmen.

Ueber die Verbindung des weissen Arseniks mit der Schwefelsäure, in *Bucholz Beitr. z. Erweit. und Bericht. der Chemie.* Hft. I. S. 61 ff.

§. 3119.

Die schwefligte Säure wirkt auch nicht auf den Arsenik, und eben so wenig auf die arsenigte Säure. — Die Salpetersäure wirkt mit vieler Heftigkeit auf den Arsenik und verwandelt ihn in eine weiße Masse, die sich in mehrerer Salpetersäure auflöset und dann, nach dem Abdunsten und Abkühlen, daraus krystallisirt. Diese Krystalle hält Bergman wirklich für einen salpetersauren Arsenik (*Nitrate d'arsenic.* Arsenicum nitricum). Allein Bucholz fand keine Spur von Salpetersäure darinne und glaubt, daß sie nichts anders als eine krystallisirte, arsenigte Säure sind, was auch sehr wahrscheinlich ist.

Bucholz a. a. O. S. 19. ff.

§. 3120.

Die Phosphorsäure greift den Arsenik gar nicht an, allein die arsenigte Säure löset sie völlig auf und giebt damit Krystalle, die Bergman als phosphorsauren Arsenik (*Phosphate d'arsenic.* Arsenicum phosphoratum) ansieht, die aber vielleicht nichts anders als krystallisirte arsenigte Säure sind. **Die phosphorigte Säure wirkt nicht auf den Arsenik.**

§. 3121.

Das Verhalten der Molybdänsäure, der Wolframsäure und der Chromiumsäure zum Arsenik ist noch unbekannt, es läßt sich aber vermuthen, daß diese Säuren mit dem Arsenik keine Verbindungen eingehen werden, die die Natur der metallischen Salze besitzen.

§. 3122.

Die Kohlenstoffsäure wirkt nicht auf den Arsenik. — Die Säuren mit doppelten und dreifachen Grundlagen wirken sämmtlich nicht auf den metallischen Arsenik, allein mehrere verbinden sich mit der arsenigten Säure, und man führt daher einige Verbindungen an, die man als arsenigtsaure Salze betrachtet: es ist mir aber wahrscheinlich, daß eine genauere Untersuchung zeigen wird, daß diese Salze nichts anders als arsenigte Säure sind, die vielleicht mit einer oder der andern Säure verunreiniget ist. Da man von diesen sogenannten Arsenigtsalzen nicht viel mehr bemerkt hat, als daß sie im Wasser schwer zu lösen sind, so wird eine blose Nahmensanzeige hier hinreichend seyn. **Essigsaurer Arsenik** (*Acetite d'arsenic.* Arsenicum aceticum); **sauerkleesaurer Arsenik** (*Oxalate d'arsenic.* Arsenicum oxalicum); **weinsteinsaurer Arsenik** (*Tartrite d'arsenic.* Arsenicum tartaricum); **benzoesaurer Arsenik** (*Benzoate d'arsenic.* Arsenicum benzoicum); **ameisensaurer Arsenik** (*Formiate d'arsenic.* Arsenicum

formicicum); fettsaurer Arsenik (*Sebate d'arsenic.* Arsenicum sebacicum).

§. 3123.

Die Blausäure wirkt nicht auf den metallischen Arsenik, allein aus der Auflösung desselben in salpetersaurer Salzsäure schlägt sie einen häufigen weißen Präcipitat nieder, der in vielem Wasser löslich ist, und, zur Trockne abgeraucht, eine halbdurchsichtige Masse liefert. Bergman hält sie für blausauren Arsenik (*Prussiate d'arsenic.* Arsenicum borussicum.)

§. 3124.

Die Hydrothionsäure löset den Arsenik nicht auf; legt man aber frisch sublimirten Arsenik in ein mit Hydrothionsäure geschwängertes Wasser, so läuft er augenblicklich schwarz an. Die im Wasser gelöste arsenigte Säure wird durch die Hydrothionsäure zersetzt, und es scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das aus Schwefel und Arsenik besteht. Man bedienet sich daher des hydrothionsauren Wassers zur Entdeckung der arsenigten Säure.

§. 3125.

Die Salzsäure greift den Arsenik nicht an, wenn sie verdünnt ist, die sehr konzentrirte Säure aber löset ihn in der Siedhitze auf, und dabei entbindet sich ein

stinkendes Wasserstoffgas, das sehr wahrscheinlich ein arsenikhaltiges Wasserstoffgas ist, das eine genauere Untersuchung verdiente. Die arsenigte Säure löset sich reichlich und leicht in der Salzsäure auf, vorzüglich bei dem Kochen, dann aber scheidet sich bei dem Erkalten ein großer Theil des Aufgelösten wieder aus. Die Auflösung betrachtet man gewöhnlich als salzsauren Arsenik (*Muriate d'arsenic.* Arsenicum muriaticum), allein nach Bucholz Versuchen ist es nur eine Lösung der arsenigten Säure in Salzsäure. —

Bucholz a. a. O. S. 21 ff.

§. 3126.

Indessen besitzt doch die Verbindung der arsenigten Säure mit der Salzsäure einige besondere Eigenschaften; so soll sie, nach Bergman, einen krystallischen Körper absetzen, der sich im siedenden Wasser kaum löset, aber sehr flüchtig ist, und in verschlossenen Gefäßen sich vollkommen sublimirt. Die Alkalien sollen daraus eine weiße arsenigte Säure abscheiden. — Destillirt man drei Theile salzsaures Natrum mit einem Theile arsenigter Säure und ein und einem halben Theile des Krystallisationswassers beraubten schwefelsauren Eisen aus einer Retorte im Sandbade, so erhält man eine dickflüssige, durchsichtige, braune Flüssigkeit, nebst einer dünnern, gelben, durchsichtigen Flüssigkeit, die über jener schwimmt. Beide sind Verbindungen der arsenigten Säure mit der Salzsäure im verschiedenen

Zustande der Oxydation. Die dickere Flüssigkeit, die man sonst Arsenikbutter nannte, ist eine Auflösung der arsenigten Säure in Salzsäure, und die dünnere Flüssigkeit, die sonst Arseniköhl hieß, soll die arsenigte Säure, in oxydirter Salzsäure gelöst, enthalten. Die dicke Flüssigkeit stößt an der Luft weiße, übelriechende Dämpfe aus, zieht dabei Feuchtigkeit an und wird trübe. Mit Wasser vermischt, wird sie ebenfalls trübe, und setzt einen Niederschlag ab, der zwar größtentheils weiße arsenigte Säure ist, dem aber, nach Bergman, dennoch einige Salzsäure sehr fest anhängt. Läßt man diese dicke Flüssigkeit in verschlossenen Gefäßen eine Zeitlang stehen, so setzt sie allmählig einen krystallinischen Körper ab, der sich sublimiren läßt und durch Alkalien zersetzt wird. Diese dicke Flüssigkeit läßt sich mit der konzentrirten Salzsäure nur in einem gewissen Verhältnisse mischen und wird von der verdünnten Salzsäure zersetzt. — Auch die dünnere Flüssigkeit wird durch das Wasser zersetzt, läßt sich aber mit der Salzsäure in jedem Verhältnisse mischen.

§. 3127.

Schüttet man metallischen Arsenik in eine mit oxydirtem salzsauren Gas angefüllte Flasche, so entzündet er sich mit Flamme und wird in arsenigte Säure verwandelt. — Wirft man aber weiße arsenigte Säure in oxydirtes salzsaures Gas, so erfolgt sehr bald eine Auflösung, die sich wie jene Flüssigkeit (§. 3126) verhält.

§. 3128.

Eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure löset sowohl den Arsenik als die arsenigte Säure leicht auf, und verwandelt sie bei der Destillation in vollkommene Arseniksäure, die bei der Destillation in der Retorte zurückbleibt.

Arsenik und einige andere Körper.

§. 3129.

Die ätzenden Alkalien greifen den Arsenik auf nassem Wege bei dem Kochen nicht an, indessen soll durch fortgesetztes Kochen, bei'm Zugange der Luft, doch endlich ein kleiner Theil oxydirt werden und sich damit verbinden — Die Erden wirken ebenfalls weder auf nassem noch auf trocknem Wege auf den Arsenik.

§. 3130.

Die arsenigte Säure verbindet sich hingegen mit den Erden und Alkalien auf nassem und trocknem Wege leicht Wir haben diese Verbindungen schon oben unter den Salzen (§. 1172 ff.) abgehandelt.

§. 3131.

Die fetten Oele lösen den Arsenik im Sieden auf, und geben damit eine schwarze, pflasterartige Masse. Der stinkende Geruch der sich hierbei entbindet, rührt vielleicht von einem arsenikalischen Wasserstoffgas her.

§. 3132.

Die schwefelsauren Salze werden durch den Arsenik nicht zersetzt, noch weniger die schwefligtsauren Salze. Die salpetersauren Salze hingegen detoniren im Feuer damit lebhaft und verwandeln ihn in Arseniksäure, die, mit der alkalischen Basis verbunden, als ein arseniksaures Salz zurückbleibt. Indessen wird bei dem Verpuffen ein Theil Arsenik, doch als arsenigte Säure, mit fortgerissen. — Die phosphorsauren Salze wirken auf den Arsenik nicht.

§. 3133.

Die salzsauren Salze äußern auf den Arsenik ebenfalls keine Wirkung, desto heftiger wirken aber die oxydirtsalzsauren Salze auf dieses Metall. Wenn man ohngefähr drei Theile oxydirtsalzsaures Kali mit einem Theile gepulverten Arsenik vermengt, und das Gemenge auf einem Ambos mit dem Hammer schlägt, so entsteht ein heftiger, mit einer lebhaften Flamme begleiteter Knall. Durch einen brennenden Körper läßt sich dieses Gemenge mit einer Lebhaftigkeit entzünden, und wirft man es in konzentrirte Schwefelsäure, so entsteht eine glänzende Flamme mit einem Geräusch. Die phosphorigten Salze und die andern Salze äußern keine Wirkung auf den Arsenik.

§. 3134.

Der Arsenik verbindet sich mit dem Schwefel auf trocknem Wege sehr leicht, und giebt damit durch

Schmelzen und Sublimiren eine schöne gelbe, oder rothe Masse, nachdem des Schwefels darinne mehr oder weniger ist. Dieser Schwefelarsenik (*Sulfure d'arsenic.* Arsenicum sulfuricum) ist gelb, wenn sich die Menge des Schwefels zum Arsenik darinn wie 1:9 bis 10 verhält; er ist roth, wenn das Verhältniß des Schwefels zum Arsenik wie 1:4 ist.

Der gelbe Schwefelarsenik heißt im gemeinen Leben auch wohl gelber Arsenik, Realgar, der rothe aber Sandarach rother Arsenik, Rauschgelb. Der natürliche Schwefelarsenik wird Opperment oder Auripigment genannt.

§. 3135.

Der gelbe Schwefelarsenik läßt sich nur durch Sublimation bereiten, wegen seines geringen Schwefelgehaltes, der rothe aber kann durch Schmelzen bereitet werden, das indessen doch immer mit vieler Vorsicht angestellt werden muß. Am besten und sichersten bereitet man beide im Kleinen durch Sublimation in einem Kolben mit aufgesetztem Helme. — Auch die Arseniksäure und die arsenigte Säure verliehren ihren Sauerstoff, wenn sie mit Schwefel sublimirt werden, und geben dann Schwefelarsenik (§. 649).

§. 3136.

Der Schwefelarsenik ist im Wasser und Alkohol unlöslich, allein durch Salpetersäure, oder, noch besser, durch salpetrigte Salzsäure kann man eine Zerlegung

desselben auf nassem Wege leicht bewirken. Ein Theil des Schwefels entweicht als Hydrothionsäure, der andere bleibt in Gestalt eines grauen Pulvers zurück, der Arsenik aber wird in arsenigte, oder auch in Arseniksäure verändert und löset sich in der Säure; es gehört indessen dazu immer eine anhaltende Digestion mit salpetrigter Salzsäure.

§. 3137.

Sonst läßt sich auch eine Zerlegung des Schwefelarseniks auf trocknem Wege durch reines Kali, wiewohl nicht vollständig, bewirken, wenn man es mit dem Schwefelarsenik und etwas Wasser zu einem steifen Teige anmacht und bei allmählig verstärktem Feuer der Sublimation unterwirft. Der Arsenik steigt als arsenigte Säure auf, und das Schwefelkali bleibt zurück, enthält aber noch immer etwas Arsenik.

§. 3138.

Wenn man den gepulverten Schwefelarsenik mit einer Lösung des ätzenden Kali, Kalk, oder Baryt, oder eines andern feuerbeständigen Alkali kocht, so entsteht eine Auflösung, die nach Hydrothionsäure riecht und, bei dem Zusatz von einer Säure, Hydrothionsäure entwickelt, zugleich schlägt sich Schwefel und Arsenik nieder. Diese Flüssigkeit ist nichts anders, als ein hydrothionsaures arsenikalisches Schwefelkali. Ehemals bediente man sich desselben zur Entdeckung des Bleies

(unter dem Namen Würtemberger Wein, oder Bleiprobe); aber es ist ein sehr unsicheres Reagens.

§. 3139.

Das trockne Schwefelkali löset im Flusse den Arsenik ebenfalls auf, allein jedes andere Metall scheidet auf trocknem Wege den Arsenik daraus ab. Kocht man die Masse mit Wasser, so erhält man eine, von der vorhin angezeigten (§. 3138) nicht verschiedene Flüssigkeit. — Fette Oele lösen in der Hitze den Schwefelarsenik zu einer stinkenden, zähen Masse auf.

§. 3140.

Auch der Phosphor geht mit dem Arsenik leicht eine Verbindung ein, und stellt einen Phosphorarsenik (*Phosphure d'arsenic*, Arsenicum phosphoratum) dar. Man erhält diese Verbindung am besten, wenn man gleiche Theile Phosphor und Arsenik in einer Retorte zusammenschmilzt: man erhält dabei eine glänzende, schwärzliche Masse, die, auf Kohlen geworfen, einen gemischten Geruch nach Phosphor und nach Arsenik von sich giebt. Im Rückstande bleibt der eigentliche Phosphorarsenik eine schwarze, spröde, glänzende Masse, die an der Luft verwittert, sich aber unter Wasser aufbewahren läßt. Sonst kann man auch diese Verbindung erhalten, wenn man gepulverte, arsenigte Säure mit Phosphor und Wasser in einer gläsernen Phiole kocht; es verwandelt sich ein Theil des

Phosphors in Phosphorsäure und der hergestellte Arsenik verbindet sich mit dem übrigen Phosphor.

Pelletier a. a. O.

Arsenik und andere Metalle.

§. 3141.

Der Arsenik verbindet sich mit den mehrsten Metallen, und diese Metallversetzungen zeigen sehr verschiedene Eigenschaften. Die dehnbaren Metalle werden durch den Arsenik spröde, die strengflüssigen leichtflüssig; einige leichtflüssige hingegen schwerflüssig; die gelben Metalle werden röthlich oder auch weiß, die weißen (das Zinn ausgenommen) mehr oder weniger grau und dunkel. Durch das Feuer läßt sich der Arsenik von den mehrsten Metallen scheiden, einigen hängt er aber doch sehr fest an, und bei einer heftigen Erhitzung reißt er auch andere Metalltheilchen mit fort, selbst von den edeln Metallen, die Platina ausgenommen.

§. 3142.

Weder die Metalloxyde, noch die metallischen Säuren lassen sich im Flusse mit den Metallen verbinden, allein die arsenigte Säure macht eine Ausnahme, denn diese schmelzt mit alle den Metallen zusammen, mit welchen der Arsenik eine Verbindung eingeht. Diese Ausnahme ist aber scheinbar, denn nicht die arsenigte

Säure, als Säure, verbindet sich mit den Metallen, sondern die desoxydirte, arsenigte Säure, d. i. der metallische Arsenik. Die arsenigte Säure setzt nähmlich ihren Sauerstoff an einen Theil des Metalles ab, und oxydirt dasselbe, und geht nun als metallischer Arsenik mit dem übrigen Metalle eine Verbindung ein. Man findet daher bei dem Zusammenschmelzen der arsenigten Säure mit andern Metallen immer Schlacken aufschwimmen, welche von dem oxydirten Metalle herrühren. In einigen Fällen entbindet sich aber wahrscheinlich der Sauerstoff der arsenigten Säure als Sauerstoffgas bei dem Zusammenschmelzen mit andern Metallen.

§. 3143.

Das Gold verbindet sich mit dem Arsenik auf trocknem Wege, und nimmt davon ohngefähr $\frac{1}{80}$ in sich. Auch erfolgt eine Verbindung, wenn man auf das geschmolzene Gold etwas arsenigte Säure trägt. Das Gold wird dadurch äußerst brüchig und spröde. Der Arsenik hängt aber dem Golde sehr feste an, und läßt sich nur durch einen Zusatz von Schwefel wieder vollkommen von dem Golde abscheiden. Der Arsenik schlägt das Gold aus der Auflösung in salpetrigter Salzsäure metallisch nieder.

§. 3144.

Die Platina wird durch einen Zusatz von Arsenik sehr schmelzbar, und im Feuer leichtflüssig, und der

Arsenik

Arsenik läßt sich nachher wieder davon abtreiben. Eine nützliche Anwendung, welche man davon gemacht hat, haben wir schon oben (§. 2570.) angeführt. Auf nassem Wege scheidet der Arsenik die Platina aus ihrer Auflösung in salpetriger Salzsäure metallisch ab.

§. 3145.

Das Silber läßt sich mit dem Arsenik sehr leicht zusammenschmelzen, und wird dadurch ebenfalls sehr spröde. Durch bloßes Glühen läßt sich auch der Arsenik vom Silber nicht ganz wieder abscheiden, wohl aber, wenn man das Gemisch mit Kohlenstaub schmelzt, und mit einem Blasebalg auf das glühende Metall bläst. Am vollkommensten läßt sich der Arsenik durch Abtreiben mit Blei scheiden. In starker Hitze reißt der Arsenik etwas Silber mit sich fort. — Der Arsenik schlägt das Silber aus der Auflösung in Salpetersäure langsam, aber metallisch und krystallinisch nieder.

§. 3146.

Einige Chemiker behaupten, daß das Quecksilber mit dem Arsenik sich nicht amalgamiren lasse; allein, nach Bergmann, sollen durch langes Reiben in der Wärme sich doch 0,16 Quecksilber mit dem Arsenik verbinden lassen, und ein graues Amalgama darstellen. Arsenigte Säure wirkt selbst bei der Sublimation nicht auf das Quecksilber. — Auf nassem Wege scheidet der

Arsenik das Quecksilber aus der Schwefelsäure und der Salpetersäure metallisch ab.

§. 3147.

Destillirt man aus einer gläsernen Retorte im Sandbade ein Gemenge von gleichen Theilen metallischen Arsenik und ätzenden salzsaurem Quecksilber, so erhält man eine dicke, rauchende Flüssigkeit, die salzsaure arsenigte Säure ist (§. 3126.), und bei verstärktem Feuer geht metallisches Quecksilber über, und etwas salzsaures mildes Quecksilber.

§. 3148.

Das Quecksilber ist dem Schwefel näher verwandt, als dem Arsenik, wenn man daher metallisches Quecksilber mit gelben oder rothen Schwefelarsenik gut zusammenreibt, und nachher das Gemenge einer Sublimation unterwirft, so steigt zuerst arsenigte Säure auf, und dann ein wahrer Zinnober, der aber immer mit etwas arsenigter Säure verunreiniget ist. — Destillirt man zwei bis drei Theile ätzendes, salzsaures Quecksilber mit einem Theile Schwefelarsenik, aus einer gläsernen Retorte im Sandbade, so erhält man ebenfalls dickflüßige, salzsaure, arsenigte Säure (§. 3126.) und zuletzt sublimirt sich bei verstärktem Feuer Zinnober. Es geht also hierbei eine Tauschverbindung vor.

§. 3149.

Das Blei läßt sich auch leicht mit dem Arsenik verbinden, und nimmt davon etwa 0,16 Theile auf, und

wird dadurch spröde. Setzt man es dem Feuer bei dem Zugange der Luft aus, so fängt es bald an aufzuschwellen und zu rauchen, und die arsenigte Säure geht nun in dicken, weißen Dämpfen fort, reißt aber auch Bleitheile mit sich. Ein anderer Theil des Bleies verwandelt sich in ein röthliches Glas, und das etwa metallisch übrigbleibende Blei ist sehr spröde, und dunkel von Farbe. Durch Schmelzen mit Kohlenstaub läßt sich der Arsenik wieder vom Bleie scheiden.

§. 3150.

Aus der Auflösung in den Säuren schlägt der Arsenik das Blei nicht nieder, im Gegentheil schlägt das Blei die arsenigte Säure aus ihrer Lösung in salpetriger Salzsäure metallisch nieder. — Auch der Schwefel ist dem Bleie näher verwandt, als dem Arsenik, daher kann man durch metallisches Blei den Schwefelarsenik vollkommen zerlegen.

§. 3151.

Zum Wißmuthe scheint der Arsenik keine große Verwandschaft zu besitzen, denn er nimmt davon nur eine höchst geringe Menge in sich. Mit dem Schwefel ist der Arsenik nicht so nahe verwandt, als der Wißmuth.

§. 3152.

Mit dem Nickel verbindet sich der Arsenik sehr innig, und hängt ihm sehr fest an, wie wir bereits oben

gesehen haben. Der Nickel scheidet die mit den Säuren verbundene arsenigte Säure in metallischer Gestalt ab. Auch ist der Schwefel dem Nickel näher verwandt, als dem Arsenik.

§. 3153.

Das Kupfer verbindet sich leicht mit dem Arsenik, und die Mischung ist spröde, wenn viel Arsenik darinne enthalten ist, und besitzt eine mehr oder weniger weißrothe oder weiße Farbe. So wird zum Beispiel das weiße Tomback oder weiße Kupfer erhalten, wenn man gleiche Theile kohligt Kali (schwarzen Fluß) und Kupferbleche, mit dem vierten Theile weißer, arsenigter Säure unter einer Glasdecke zusammenschmilzt.

Da das weiße Kupfer an der Luft leicht schwärzlich anläuft, so setzt man ihm noch Silber zu, oder versilbert die daraus gefertigten Gefäße.

§. 3154.

Das Kupfer ist den Säuren näher verwandt, als der Arsenik, und auch der Schwefel läßt sich vom Arsenik durch das Kupfer trennen. Wenn man gleiche Theile Schwefelarsenik mit Kupferfeile gut zusammenreibt, und der Sublimation unterwirft, so erhält man arsenigte Säure, und in dem Kolben bleibt Schwefelkupfer zurück.

Eisen.

§. 3155.

Das Eisen (*Fer.* Ferrum) ist das allgemeinste und häufigste Metall in der Natur, aber auch das nützlichste und nothwendigste, das am frühesten und am meisten bearbeitet worden ist, und noch bearbeitet wird. Aber so lange Zeit es auch schon bekannt ist, so viele Chemiker sich auch mit der chemischen Untersuchung deßelben beschäftiget haben, so viele Schwierigkeiten finden sich noch immer dabei. Der Grund davon liegt in der verschiedenen Beschaffenheit desselben, nach der Verschiedenheit der Erze, aus denen es gewonnen ist, und der verschiedenen Art, wie es ausgeschieden und bearbeitet worden ist. Die Unterschiede in der Farbe, dem Bruche, der Dichtigkeit, der Zähigkeit, der Geschmeidigkeit, dem Glanze, der Schmelzbarkeit u. s. w. sind bei diesem Metalle so groß, daß sie wirklich den berühmten Bergman anfangs veranlaßten, die verschiedenen Arten von Eisen nicht für Varietäten, sondern vielmehr für specifisch verschiedene Körper zu halten. Das Eisen kann so geschmeidig seyn, daß es sich zu dem feinsten Drathe ziehen läßt, und wieder so spröde, daß es unter dem Hammer wie Glas zerspringt. Dem ungeachtet giebt es nur eine Art von Eisen, das, wenn es völlig rein ist, stets dieselben Eigenschaften besitzt, und sein verschiedenes Verhalten von andern beigemischten

Stoffen erhält. Um nun die Verschiedenheiten des Eisens besser kennen zu lernen, und die Ursachen derselben näher betrachten zu können, wollen wir hier zuerst das reine Eisen, welches auch den Nahmen geschmeidiges Eisen, Stabeisen oder Schmiedeeisen führt, zum Gegenstande unserer Untersuchung machen.

Man findet das Eisen in der Natur 1) gediegen, als metallisches Eisen, (die Existenz desselben wird aber noch von mehrern Naturforschern bezweifelt); 2) oxydirt, als magnetischer Eisenstein (enthält das Eisen beinahe im metallischen Zustande) Eisenglanz, Eisenglimmer, brauner Eisenstein, Eisenrahm, Glaskopf u. s. w. (oxydirt, mehrentheils mit Thonerde und Magnesiumoxyd verbunden), thonerdiger Eisenstein, späthiger Eisenstein, (Eisenoxyd mit kohlenstoffsaurem Kalk), 3) vererzt als Schwefelkies, (Eisen Schwefel, mit und ohne Kupfer), Leberkies, (Eisen, Schwefel und Arsenik), Roseneisenstein, (Eisen, Kohlenstoffsäure und Phosphorsäure), chromiumsaures Eisen, schwefelsaures Eisen u. s. w. S. *Karstens* mineralogische Tabellen. Berlin 1800. S. 46. ff.

§. 3156.

Das reine Eisen ist der strengflüßigste Körper, den wir bis jetzt kennen, und man hat dasselbe ohne Zusatz, für sich allein, in bedeckten Gefäßen, bei dem Ausschluß der Luft in dem heftigsten Feuer noch nicht schmelzen können, wenigstens nicht in großen Maßen. Bei dem Zugange der Luft kann es zwar in einer äußerst starken Hitze, die man 130 Grade nach Wedgwoods Pyrometer schätzt, geschmolzen werden, allein es wird

dadurch auch größtentheils unvollkommen oxydirt, und in Schlacke verwandelt. Wenn es hingegen mit Kohlenstaub, oder mit kohlenstoffhaltigen Dingen einer anhaltenden Weißglühhitze ausgesetzt wird, so ist es auch schmelzbar, nimmt aber ganz andere Eigenschaften an, wie wir in der Folge sehen werden. Das Eisen glühet lange vorher, ehe es in Fluß kömmt, und man unterscheidet vorzüglich vier Grade des Glühens, das Glühen mit brauner Farbe, das Glühen mit dunkelrother, das Glühen mit kirschrother und das Glühen mit weißer Farbe. Auch durch bloses Hämmern auf dem Ambos kann es glühend gemacht werden.

§. 3157.

Das Stabeisen oder reine Eisen hat einen eigenthümlichen Glanz, und eine weiße, sich etwas in's Graue ziehende Farbe. Auf dem Bruche ist es lichtgrau, glänzend, faserigt und hackigt, und sein Gewebe scheint aus kleinen Körnern und Blättern zu bestehen. Das mittlere specifische Gewicht dieses Metalles wird auf 7,600, oder, nach Rinnman, auf 7 700 gegen destillirtes Wasser gesetzt. Seine Härte ist sehr groß, auch besitzt es viel Federkraft. Es läßt sich zu einem sehr feinen Draht ausziehen, und besitzt eine solche Zähigkeit und Festigkeit, daß ein Drath von 0,1 Dicke 450 Pfund zu tragen im Stande ist. Nach Sickingen zerreißt ein Eisendraht von 0,3 Linien Dicke und zwei

Fuß Länge, bei sehr sprödem Eisen, erst von 60 Pfund, 12 Unzen und 8 Grän Gewicht. Die Dehnbarkeit ist dem reinen Eisen vor den andern Sorten eigenthümlich so, daß es sich kalt und warm oder glühend hämmern und dehnen, schmieden und biegen läßt, ohne zu zerbrechen. Zu so feinen Blättchen, als manche andere Metalle, läßt sich indessen das Eisen nicht schlagen.

§. 3158 a

Eine merkwürdige Eigenschaft des Eisens ist noch sein Magnetismus, es ist retraktorisch und attraktorisch, d. h. es besitzt nicht nur die Fähigkeit vom Magnete gezogen zu werden, oder ihn ziehen zu können, sondern es kann selbst zum Magnet werden, oder Polarität zeigen und anderes Eisen anziehen. Diese Eigenschaft kömmt aber nicht dem Eisen allein, sondern auch noch andern Metallen zu.

§. 3158. b

Das Eisen wird schon in einer geringen Rothglühhitze im Feuer oxydirt, sobald die Luft Zutritt hat, weil es eine überaus große Neigung hat, sich mit dem Sauerstoffe zu verbinden. Setzt man Eisenfeilspäne in einem Probierscherben unter die Muffel, so werden sie erst schwärzlich, dann dunkler, braunröthlich, locker und staubig, und verwandeln sich dadurch in ein ziemlich vollkommenes Eisenoxyd (*Oxide de*

fer brun. Oxydum ferri subfuscum) das man braunes Eisenoxyd nennt. Das Eisen erhält bei dieser Operation 27 Procent Gewichtszunahme. Allein es kann in einen noch vollkommenen Zustand der Oxydation übergehen, wobei es 40 Procent Sauerstoff aufnimmt, und eine gelbrothe Farbe besitzt. Dieses Eisenoxyd, so wie überhaupt alle Eisenoxyde, ziehet an der Luft Feuchtigkeit und Kohlenstoffsäure an, und wird dadurch am Gewichte noch schwerer, beide läßt es aber im Glühfeuer wieder von sich. In starker Hitze fließt das Eisenoxyd zu einer schwärzlichen glasartigen Schlacke.

§. 3159.

Die verschiedenen Stufen der Oxydation, die das Eisen durchgeht, lassen sich am besten an einem Stücke polirten Eisenbleche wahrnehmen, das man bei'm Zugange der Luft der Hitze aussetzt. Schon ehe es glühet, läuft die Oberfläche mit allerlei bunten Farben an; dann zeigt bei vermehrter Hitze das Eisen die vorhin angeführten vier Grade von Glühen (§. 3157.) und wird auf der Oberfläche mit einer schwarzen, schuppigten Haut bedeckt, die sich bei dem Klopfen mit dem Hammer von dem Eisen trennt, und spröde ist, in einer starken Hitze aber zu einer glasigten porösen Masse schmelzt. Diese schuppigte Haut, die man gewöhnlich mit dem Namen Glühespan, Hammerschlag oder Schmiedesinter nennt, ist nichts anders, als

ein unvollkommenes Eisenoxyd (*Oxide de fer noir.* Oxidum ferri nigrum), es ist schwarz von Farbe, wird noch von dem Magnet gezogen, läßt sich aber durch anhaltendes Glühen bei dem Zugange der Luft ebenfalls in vollkommenes Eisenoxyd verwandeln. Durch fortgesetztes Glühen und Hämmern läßt sich das Eisen gänzlich in dieses Oxyd verwandeln. In der stärksten Weißglühhitze fängt das reine Eisen an wirklich zu brennen, wirft dann helle und rauschende Funken von sich, und giebt dasselbe Schauspiel, wie der brennende Eisendrath oder die Stahlfeder im Sauerstoffgas (§. 781.); bei dieser Oxydation enthält das Eisen 25 bis 27 Procent Gewichtszunahme durch den Sauerstoff.

Das Verbrennen oder die Oxydation des Eisens wird durch alles das verhindert, oder vermindert, was jede Operation hemmt, oder aufhebt: durch das Einschließen in verbrennliche, oder solche Dinge, die keinen Sauerstoff enthalten, durch den Ausschluß der Luft, durch Bedeckung mit solchen Substanzen, die ihr den Zutritt verwehren, ohne selbst auf das Eisen zu wirken.

§. 3160.

Das Eisen besitzt, wie die Platina, die vortreffliche Eigenschaft, sich im Feuer erweichen zu lassen, worauf sich das Schweißen desselben gründet. Wenn man es nähmlich erhitzt, bis es weißglühend ist, so erlangt es einen solchen Grad von Weiche, daß es sich unter dem Hammer bearbeiten, und mit andern glü-

henden Stücken Eisen äusserst genau und innig verbinden läßt.

§. 3161.

Das vollkommene Eisenoxyd läßt sich, ohne zu schmelzen, wieder in einen unvollkommenen Zustand zurückführen, ohne daß dazu Schmelzhitze nöthig ist, und es scheint, als wenn die 40 Procent Sauerstoff in dem vollkommenen Eisenoxyde dem Eisen nicht mit gleicher Stärke anhängen. Die ersten 25 Procent Sauerstoff, die das Eisen in schwarzes Oxyd verwandeln, hängen demselben weit inniger an, als die andern 15 Procent, wodurch das Eisenoxyd in vollkommenes Oxyd verwandelt wird. Durch metallisches Eisen läßt sich nähmlich letzterer leicht dem Eisen rauben. Wenn man z. B. Eisenfeilspäne mit vollkommenem Eisenoxyde glühet, so treten die 15 Procent Sauerstoff an das metallische Eisen über, und es verwandelt sich das ganze Gemenge in ein unvollkommenes Eisenoxyd, das wieder vom Magnete gezogen wird. Oder wenn man das vollkommene Eisenoxyd in verschlossenen Gefäßen einer starken Hitze aussetzt, so verliehrt es auch wieder 15 Procent Sauerstoff, und verwandelt sich in ein unvollkommenes Eisenoxyd, das vom Magnete gezogen wird. Auch durch Glühen mit kohlenstoffhaltigen Dingen, z. B. mit Oel oder Fett, wird das vollkommene Eisenoxyd wieder in schwarzes, unvollkommenes Oxyd verwandelt.

§. 3162.

Setzt man das vollkommene Eisenoxyd, mit Kohlenstaub und einem Schmelzflusse vermengt, in einem bedeckten Tiegel einem heftigen Weißglühfeuer aus, so erhält man wieder metallisches Eisen, das sich nun leichter schmelzen läßt, und gar nicht mehr die Eigenschaften des reinen oder des Stabeisens besitzt, wie wir nachher sehen werden.

§. 3163.

Von dem unvollkommenen oder schwarzen Eisenoxyde an, bis zum vollkommenen oder rothen Eisenoxyde, giebt es höchst verschiedene und mannichfaltige Stufen der Oxydation, die sich durch mancherlei Nüançen von brauner und gelber, bis gelbrother Farbe unterscheiden. Ueberhaupt ist wohl das Eisen unter allen Metallen dasjenige, was die mehresten Stufen der Oxydation durchläuft.

§. 3164.

Wenn man den Hammerschlag, oder das unvollkommene Eisenoxyd mit Kohlenpulver in einer Retorte, die mit dem pneumatischen Apparate verbunden ist, einem starken Feuer aussetzt, so erhält man wenig oder gar kein kohlenstoffsaures Gas, hingegen eine beträchtliche Menge einer entzündlichen Gasart. Diese merkwürdige Erscheinung war schon längst bekannt, allein man hatte sie immer übersehen, weil man glaubte, daß

diese Gasart nichts anders als Wasserstoffgas sey, welches der Zerlegung des Wassers, das der Kohle anhänge, seinen Ursprung verdanke. Priestley brauchte eben dieses Faktum neuerdings als einen Einwurf gegen das neuere von Lavoisier gegründete System der Chemie, und zeigte: daß ganz frischer Hammerschlag (finery einder) und stark ausgeglühete wasserfreie Kohle, dieses entzündliche Gas, das er für Wasserstoffgas erklärte, liefere. Diese Thatsache stand in der That sehr im Widerspruche mit den Sätzen des neuen Systems, denn, diesem zu Folge, darf das mit Kohle behandelte Eisenoxyd im Feuer nur Kohlenstoffsäure, nicht aber eine Gasart geben, die entzündlich ist. James Woodhouse war der erste, der diese Versuche einer sorgfältigen Prüfung unterwarf. Als er acht Unzen (englisches Gewicht) Hammerschlag mit einer halben Unze Kohlenpulver der Einwirkung des Feuers in einer irdenen Retorte aussetzte, so erhielt er 602 (englische) Unzenmaaße Gas. Diese war ein Gemische aus einem Theile kohlenstoffsaurem Gas, und 1,743 Theilen einer entzündlichen Gasart. Aehnliche Erscheinungen geben aber nicht nur das unvollkommene Eisenoxyd, sondern auch die Oxyde von Zink, Kupfer, Blei, Magnesium und Wißmuth, wenn sie mit Kohle behandelt wurden. Guyton, Desormes und Clement setzten diese Untersuchung fleißig fort, und es ergab sich endlich daraus, daß dieses Gas kein Wasserstoffgas, sondern vielmehr ein gasförmiges Koh-

lenstoffoxyd (Gaz oxide carboneux) war. Diese Entdeckung ist von der größten Wichtigkeit, und jenes Faktum, welches der neuen Lehre anfangs sehr ungünstig schien, stehet nun mit derselben in der schönsten Harmonie, und dienet zu ihrer Erweiterung. Wir kennen nun 4 Grade der Oxydation des reinen Kohlenstoffs (Diamants); Kohlenstoff im ersten Grade der Oxydation stellt der Graphit (§. 2456. b) und die Kohlenblende (§. 2459.) dar, diese sind ganz unvollkommene Kohlenstoffoxyde; der zweite Grad der Oxydation ist der Kohlenstoff, wie er sich in der Holzkohle befindet; im dritten Grade der Oxydation erscheint der Kohlenstoff als das obengenannte Gas, und in diesem Zustande nimmt er nur sehr leicht noch Sauerstoff auf, und geht in den vierten Grad der Oxydation, in den Zustand der kohlenstoffsäure über.

Ich fühle, daß hier eigentlich die neue Entdeckung nicht an ihrem Orte steht — da sie aber nicht früher gemacht worden ist, so konnte sie auch nicht an ihre gehörige Stelle kommen; ihre Wichtigkeit wird es entschuldigen, daß ich sie hier einrücke.

D. *Priestley* The doctrine of phlogiston established et the composition of water refuted. Northumb. 1800. 8. S. 60. übers. in von Crells chem. Annal. 1800. B. II. S. 316 ff. Observations on certain objections of the Joh. Priestley tho the antiphlogistic system of chemistry 8. 1800. observations de Mr. *James Woodhouse* sur quelques objections du Docteur *Priestley*, contre

le ſyſtème antiphlogiſtique; in den *Annal. de chim* Tom. XXXVIII. S. 271. überſ. in *Gilberts Annalen der Phyſik* B. IX. S. 90. ff. Experiences ſur la réduction des métaux par le charbon. Anomalie qu'elle préſente. Découverte d'un nouveau gaz; in den *Annal. de chim.* a. a. O. S. 285 ff. überſ. in *Gilberts Annalen* a. a. O. S. 99 ff. Experiences ſur la combuſtion à froid du gaz oxide de charbone, par le cit. *Guyton;* in den Annal. de chim. T. XXXIX. S. 18. überſ. in Scherers allgem. Journ. der Chemie. B. VII. S. 3 9 ff. Mémoire ſur la réduction de l'oxide blanc de zinc par le charbon, et ſur le gaz oxide de garbone, qui s'en dégage; par les cit. *Deſormes* et *Clement*; in den *Annal. de chim.* a. a. O. S. 26; überſ. in Scherers Journ. a. a O. S. 327 ff. Betrachtungen über verſchiedene Verbindungen des Waſſerſtoffes und des Sauerſtoffes mit dem Kohlenſtoffe; vom Hrn. Cruikſhank; aus Nicholſon's Journ. Vol. V. No. 50. S. 1 ff. überſ. in Scherers allgem. Journ. d. Chemie. B. VII. S. 371 ff Betrachtungen über einige Unterſuchungen des kohlenſtoffſauren Gaſes, welche die Ausſicht zur Darſtellung eines Kohlenſtoffes, oder Kohlenſtoffoxydes in Gasgeſtalt eröffnen; vom Hrn. Scherer ebendaſ. S. 391 ff. Nach Berthollet enthält dieſes Gas auch Waſſerſtoffgas; ſeine Unterſuchungen ſind bis jetzt noch nicht näher bekannt.

§. 365.

Dieſes gasförmige Kohlenſtoffoxyd enthält weit mehr Kohlenſtoff, als das kohlenſtoffſaure Gas, nur iſt,

den angestellten Versuchen zu Folge, das Verhältniß zwischen dem Sauerstoffe und dem Kohlenstoffe in dieser Verbindung sich nicht immer gleich, so, daß in hundert Theilen derselben 46 bis 52 Theile Kohlenstoff enthalten sind, welche Verschiedenheit theils von der Verschiedenheit der Temperatur abhängt, bei der die Verbindung gemacht wurde, theils auch von der Menge der angewandten Kohle. Das mittlere Gewicht eines (franz.) Cubikzolles dieses Gases beträgt 0,4111 (franz.) Gran; es ist also leichter, als das kohlenstoffsaure Gas (§. 197) und schwerer, als das Kohlenwasserstoffgas (§. 727). Es ist irrespirabel, und Thiere ersticken darinne sehr schnell. Die Elektrizität und die Wärme scheinen auf dieses Gas nicht sonderlich zu wirken; bei einer Temperatur von 40 Reaum. verhielt sich die Ausdehnung dieser Gasart zu der des atmosphärischen Gases wie 121 zu 122. Ein brennender Körper verlischt in diesem Gase eben so schnell, als wenn man ihn in Kohlenstoffsäure taucht; bei der Berührung mit atmosphärischer Luft aber brennt dieses Gas mit einer leichten blauen Flamme, jedoch sehr langsam. Vermischt man dieses Gas mit atmosphärischem Gas in dem Voltaischen Eudiometer und läßt einen elektrischen Funken durchgehen, so entsteht eine schwache Detonation mit einer blauen Flamme, und der Rückstand ist Kohlenstoffsäure und Stickstoffgas. Im reinen Sauerstoffgas verbrennt das gasförmige Kohlenstoffoxyd und hinterläßt nach dem Verbrennen nur Kohlenstoffsäure

im

im Rückstande; es verbrennt weit langsamer, als das Wasserstoffgas. Wird eine beträchtliche Menge reines Sauerstoffgas mit dem gasförmigen Kohlenstoffoxyde vermischt und durch einen starken elektrischen Funken entzündet, so ist die Flamme etwas röthlich und das ganze Gas verbrennt. Ein Theil dieses Gas und zwei Theile Sauerstoffgas, in einem offenen Gefäße entzündet, verbrennen mit einem weit schwächern Knalle, als eine Mischung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas. — Wenn man gleiche Theile gasförmiges Kohlenstoffoxyd durch eine rothglühende gläserne Röhre streichen läßt, so setzt sich eine fast flüssige Kohle ab und bildet eine Art von schwarzem Email, und zugleich bildet sich Wasser. Die überschüssige Menge Wasserstoffgas scheint kein Kohlenstoffoxyd mehr zu enthalten und brennt wie reines Wasserstoffgas. Diese Versuche zeigen sehr bestimmt die Bestandtheile des Gases.

§. 3166.

Mit geschmolzenem Schwefel und dem Stickstoffgas gehet das gasförmige Kohlenstoffoxyd keine Verbindung ein, den Phosphor aber verflüchtiget es und löset ihn auf. Wird es über glühende Kohlen getrieben, so löset es noch etwas davon auf. Mit den Alkalien geht es keine Verbindung ein, auch wird es weder durch Schwefelsäure, noch Salpetersäure, noch Salzsäure verändert. Durch oxydirte Salzsäure hingegen wird es vollkommen zerstöhrt, wenn man es damit über Wasser stehen läßt.

Durch Salpetergas erleidet es keine Veränderung, und treibt man es in Gesellschaft der Hydrothionsäure durch eine glühende Glasröhre, so schlägt sich ein Theil Schwefel nieder, und dem übriggebliebenen Gase kann man durch Waschen mit Wasser nur äußerst schwer die anhängende Hydrothionsäure entziehen.

§. 3167.

Dieses gasförmige Kohlenstoffoxyd kann man, außer den oben angezeigten Arten, auch erhalten, wenn man kohlenstoffsaures Gas über rothglühende Kohlen streichen läßt, die sich in einer gläsernen Röhre befinden. Auch bei dem Glühen einer Mischung von kohlenstoffsaurem Baryt und Kohle entbindet sich das gasförmige Kohlenstoffoxyd, und meine vormahls geäußerte Muthmaßung (§. 568) ist dadurch bestätiget worden. Mein Freund Bucholz stellte wirklich schon im Jahre 1800 im November dieses Gas dar, dessen Bekanntmachung er aber, weil er die Versuche wiederholen wollte, verzögerte. Er machte dabei noch die interessante Entdekkung, daß sich bei dem Glühen des kohlenstoffsauren Baryts, außer diesem Gase, noch gasförmige Blausäure entband.

Beantwortung der Frage: wie wirkt die Kohle zur leichtern Entfernung der Kohlenstoffsäure, vom kohlenstoffsauren Baryt, dem sie in dieser Absicht, nach Pelletier, zugesetzt wird und der sie sonst im heftigsten Weißglühfeuer nicht gänzlich fahren läßt? nebst gemachter Entdeckung zweier Gasar-

ten u. s. w. Von Ge. Christ. Friedr. Bucholz in von Crells chem. Annal. 1802. B. I. S. 1 ff.

§. 3168.

Von dem geschmeidigen Eisen (§. 3156.) unterscheidet sich nun sehr wesentlich das Gußeisen oder Roheisen (Ferrum fusum seu crudum), welches durch das erste Ausschmelzen der Eisenerze erhalten wird. Dieses läßt sich weder kalt noch heiß bearbeiten, schmieden oder strecken, schmelzt aber im offenen Feuer in einer sehr heftigen Hitze ohne Zusatz, und läßt sich dann in jede beliebige Form gießen. Allein nicht nur diese Sprödigkeit und Schmelzbarkeit unterscheiden es von dem Stabeisen, sondern auch seine anderen Eigenschaften. Seine Farbe ist mehr oder weniger hellgrau, sein Bruch nicht faserig und hackig, sondern vielmehr feinkörnig und seine Härte außerordentlich groß. Sein specifisches Gewicht ist geringer, als das des Stabeisens, und nach einer Mittelzahl 7,251 gegen destillirtes Wasser. Es hat einen weit stärkern Klang, als das Stabeisen. In der Hitze widerstehet es auch dem Verbrennen länger und setzt in gleicher Zeit nicht so viel Hammerschlag ab, als eine gleiche Menge Stabeisen, es oxydirt sich also langsamer als dieses. Sonst läuft es aber mit eben denselben Farben an, nur muß die Hitze größer seyn. — Man unterscheidet von diesem Roheisen oder Gußeisen wieder mehrere Arten, vorzüglich viere: 1)

das weiße Gußeisen, das eine glänzende, weiße Farbe, ein grobes Korn hat und äußerst spröde ist, und sich schwer bearbeiten läßt; 2) das graue, welches eine dunklere Farbe besitzt und weniger brüchig ist; 3) das schwarze, das noch dunkler von Farbe ist und leicht zerspringt, und 4) das gefleckte Gußeisen, das schwarze Flecke auf einem hellen Grunde enthält, und das man als ein Gemenge von weißem und schwarzen Roheisen ansehen kann.

Rinnman's Versuch einer Geschichte des Eisens, a. d. Schwed. von J. G. Georgi. B. I. II. Berl. 1785.

§. 3169.

Wenn das Roheisen noch einmal geschmolzen wird, so sondert sich, nach der Oberfläche desselben zu, während dem Gestehen, Graphit (§. 2449 §. 2456) ab, und zwar aus dem schwarzen Roheisen mehr wie aus dem weißen. Diese Erscheinung hat auf eine richtige Theorie des Roheisens geleitet.

§. 3170.

Das fließende Roheisen ist specifisch schwerer, als das feste, denn letzteres schwimmt auf demselben; der Grund hiervon liegt in der krystallinischen Beschaffenheit des Roheisens; auch verdienet noch erst untersucht zu werden, ob alles Roheisen diese Eigenschaft besitzt. Nach Fourcroy ist überhaupt das Eisen sehr zur Kry-

stallisation geneigt, und krystallisirt, unter günstigen Umständen, in regelmäßigen Octaedern, die in einander geschoben sind und eine Art von Vegetation bilden.

§. 3171.

Durch das öftere Glühen des Roh- oder Gußeisens zwischen Kohlen und durch das Schmieden wird es in Stabeisen verwandelt und verliehrt dann seine Eigenschaften. Unter gewißen Umständen läßt sich aber auch aus vielen Erzen im ersten Schmelzen ein geschmeidiges Stabeisen erhalten. Geschmeidiges und weiches Stabeisen wird durch neues Umschmelzen zwischen den Kohlen im Ofen wieder in Roheisen verwandelt. — Das Verfahren, aus dem Roheisen geschmeidiges Stabeisen zu machen, ist höchst mannichfaltig; das Wesentlichste beruhet darauf, den Kohlenstoff und den Sauerstoff wegzuschaffen, die in dem Gußeisen enthalten sind, wie wir in der Folge sehen werden, und welche der Grund der Ungeschmeidigkeit sind.

Die Beschreibung des mannichfaltigen Verfahrens, welches im Großen angewendet worden, um aus dem Gußeisen reines oder Stabeisen zu machen, gehört nicht hierher. Wir wollen nur kürzlich bemerken, daß die Hauptprocedur, um den Kohlenstoff und den Sauerstoff aus dem Roheisen wegzuschaffen, in folgendem besteht: in einem Ofen, der die Einrichtung einer Schmiedeesse mit einem vertieften Heerde hat, wird das Roheisen von allen Seiten mit Kohlen umgeben, die durch ein Gebläse lebhaft angeblasen werden. Die erweichte Eisenmasse wird nun mit großen eisernen Stangen, wie ein Teig, durchknetet und umgewendet, wodurch die äußere Kohle dem Eisen einen Theil des Sauerstoffes entzieht, während ein

anderer Theil desselben mit der Kohle des Eisens sich verbindet und entweicht; durch das entstandene Gas befindet sich dann das Eisen auf der Oberfläche in einer Art von Aufbrausen. Ein Theil der Kohle, die das Eisen enthält, sondert sich auch als Eisenkohle oder Graphit dabei ab. Um diesen endlich ganz fortzuschaffen und die Theilchen des Eisens einander mehr zu nähern, wird die noch erweichte Masse unter einen großen Hammer gebracht und unter demselben durch starke Schläge bearbeitet.

§. 3172.

Von dem Gußeisen und dem reinen Eisen unterscheidet sich der Stahl (Chalybs) sehr wesentlich. Unter Stahl versteht man dasjenige Eisen, das sich, wenn es rothglühend im kalten Wasser abgelöscht wird, härter, spröder und unbeugsamer bezeigt, vor dem Härten aber kalt, und warm geschmeidig ist, auch nach dem Härten durch neues Glühen seine vorige Geschmeidigkeit wieder erhält.

§. 3173.

Der Stahl erscheint nach dem Poliren mit einer weißern Farbe, als die des Eisens, und nimmt eine sehr hohe Politur an. Er ist etwas schwerer, als das Eisen. Englischer Gußstahl verhält sich gegen das Wasser wie 7,919; sonst ist das specifische Gewicht des Stahls, nach den Rinnman'schen Versuchen, im Durchschnitt wie 7,795. Der Bruch des Stahls ist feinkörnig, mit einem mattschimmernden Gefüge. Derjenige Stahl, der bei dem geringsten Grade der Hitze

nach dem Ablöschen die größte Härte annimmt und in und nach dem Ablöschen die größeste Stärke zeigt, ist der beste. Die Geschmeidigkeit und Härte des Stahls kann übrigens nach der verschiedenen Behandlung verschieden ausfallen, sie kann so groß seyn, daß er Glas ritzt, aber auch wieder so geringe, daß sie sich der Weiche des Eisens nähert. Die Festigkeit des Stahls ist weit größer, als die des Eisens, und er kann durch gehöriges Härten eine sehr hohe Federkraft annehmen, daher er denn auch klingender ist, als das Eisen. An der Luft rostet der Stahl nicht so leicht, als das reine Eisen, aber doch früher, als das Roheisen. Ein Tropfen Salpetersäure bringt auf dem Stahle einen schwärzlichen Flecken hervor.

§. 3174.

Der Stahl wird vom Magnete ebenfalls gezogen, aber doch nicht so stark, als das reine Eisen; er kann aber auch selbst magnetisch werden und Polarität zeigen. Obgleich der Magnetismus sich dem Stahle schwerer mittheilen läßt, als dem reinen Eisen, so nimmt er doch diese Eigenschaft stärker an und behält sie länger, als das Eisen. Deshalb verfertiget man auch alle künstliche Magnete von Stahl.

§. 3175.

Wenn man den Stahl über dem Feuer bei dem Zugange der Luft erhitzt, so zeigt er auf seiner Oberfläche

dieselben Farben wie das Eisen, d. h. er läuft an (§. 3159.); aber diese Farben zeigen sich viel reiner und viel bestimmter, als bei dem Stabeisen. In einer Hitze, die ohngefähr der gleich ist, bei welcher das Zinn schmelzt, wird er erst strohgelb, dann dunkelgelb und hernach purpurfarben, und bei der Hitze, wobei das Blei schmelzt, violett, dann roth und nun dunkelblau. Bei einer stärkern Hitze wird er jetzt hellblau, und wenn er nun selbst zum Glühen kömmt, so verschwinden diese Farben wieder. Diese Farben rühren von einer Oxydation des Metalles her, denn sie liegen auch nur auf der Oberfläche, bleiben aber nach dem Erkalten zurück.

Von diesem Farbenspiele des Stahles macht man nun eine sehr gute praktische Anwendung. Das Härten des Stahls geschieht nähmlich, indem man ihn glühend in kaltes Wasser, Milch oder dergleichen Flüssigkeiten taucht. Nun ist es aber schwer, dem Stahle den gehörigen Grad von Härte zu geben; man erweicht daher den Stahl nach dem Härten wieder etwas dadurch, daß man ihn erhitzt (anläßt), bis er gelb, roth, violett oder blau angelaufen ist, nach der verschiedenen Bestimmung desselben; diese verschiedenen Farben dienen dann zur verschiedenen Bestimmung der Härte. Läßt man ihn zum Glühen selbst kommen und allmählig erkalten, so erhält er seine vorige Weichheit wieder.

§. 3176.

Obgleich der Stahl von dem Roheisen in mehrern Eigenschaften verschieden ist, so kömmt er doch in manchen andern mit demselben überein; der vorzüglichste

Unterschied zwischen dem erstern und dem letztern ist die Geschmeidigkeit, die dem Roheisen, heiß und kalt, gänzlich fehlt. Aehnlich sind einander beide darinnen, daß das Roheisen nach dem Umschmelzen eine eben so helle Farbe annimmt, als der Stahl, ebenfalls langsam magnetisch, nach dem Glühen durchs Löschen eine grössere Härte erlangt, für sich allein schmelzt und dem Rosten weniger ausgesetzt ist. Mit dem Stabeisen oder reinem Eisen hat der Stahl weit weniger Eigenschaften gemein.

§. 3177.

Der Stahl schmelzt nur in einem sehr heftigen Feuer, behält aber dennoch seine ganze Geschmeidigkeit bei und läßt sich im Weißglühfeuer schweißen, wobei er rothe Funken verbreitet. In dem Kalzinirfeuer verliehrt er in gleicher Zeit und Hitze im Abbrennen weniger als das reine Eisen, und der Hammerschlag davon ist härter und schärfer, als vom Eisen. Auch verbrennt eine Stahlfeder im Sauerstoffgase mit einem sehr rauschenden Funkenwerfen.

§. 3178.

So wenig wir uns hier darauf einlassen können, die Zubereitungsarten des Stahles ausführlich auseinander zu setzen, so müssen wir doch einiges, der Theorie wegen, hier berühren. Der Stahl wird aus einigen Eisenerzen entweder gleich bei dem ersten Ausschmelzen,

oder aus dem Roheisen, oder auch aus dem geschmeidigen Eisen gewonnen. Man kann zwar aus allen Eisenerzen etwas Stahl durch das erste Ausschmelzen gewinnen, allein die Menge und Güte desselben ist, nach den verschiedenen Erzen, gar sehr verschieden. Diejenigen Erze, welche Magnesiumoxyd enthalten, geben bei dem ersten Ausschmelzen den mehrsten und besten Stahl (Schmelzstahl); sonst ist auch bei dem ersten Ausschmelzen des Roheisens oft Stahl damit vermengt. — Aus dem Roheisen und dem geschmeidigen Eisen erhält man den Stahl auf doppelte Art, entweder durch das Schmelzen, wozu man vorzüglich einige Sorten Roheisen wählt (Schmelzstahl, natürlicher Stahl), oder durch das Cementiren aus dem reinen oder geschmeidigen Eisen, indem man dieses mit einem Cement, worinne der Kohlenstaub immer das Wesentlichste ausmacht, in bedeckten Gefäßen, bis zur Weißglühhitze anhaltend brennt. Der erhaltene Stahl wird dann durch Glühen zwischen Kohlen und wiederholtes Schmieden gleichförmiger gemacht, oder raffinirt.

§. 3179.

Die Ursachen der Verschiedenheit des Roheisens, des geschmeidigen Eisens und des Stahls von einander sind jetzt ziemlich entdeckt worden, und dieses Problem der ältern Chemiker ist glücklich gelöst. Schon Reaumur stellte viele Versuche über diesen Gegenstand

an, und seit dieser Zeit herrschte fast allgemein die Behauptung: daß in dem Gußeisen, außer den unmetallischen (oxydirten) und erdigen Theilen, noch eine Menge Schwefeltheile enthalten seyen, die seine leichte Schmelzbarkeit, seine Sprödigkeit und Härte hervorbrächten. Bei der Behandlung desselben, um es in Stabeisen zu verwandeln, würden nun nicht nur die unmetallischen Theile (oxydirten Theile) und die erdigen Theile mehr ausgeschieden, sondern auch die Schwefeltheile ebenfalls abgesondert, und durch die Abscheidung der letztern nehme nun die Geschmeidigkeit des Eisens zu, die Schmelzbarkeit ab, und es werde in Stangeneisen oder geschmeidiges Eisen verwandelt. Dieses Stangeneisen sei aber doch noch nicht als ganz reines Eisen zu betrachten, sondern es enthalte noch eine Menge unmetallische Theile (Eisenoxyd), sei also noch nicht als durchaus metallische Masse anzusehen. Bei der Verwandlung in Stahl hingegen würden die unmetallischen Theile völlig reduzirt und nun entstehe ein vollkommenes und reines Eisen, und dieses sei der Stahl. Diese Theorie hat viel Beifall gefunden — allein keineswegs Bestätigung durch neuere Untersuchungen erhalten. — Das beste geschmeidige Stabeisen kann nähmlich durch Umschmelzen zwischen glühenden (völlig schwefelfreien) Kohlen wieder in Roheisen verwandelt werden, und im reinen Gußeisen findet man keinen Schwefel mehr; ferner die bei der Umwandlung des Roheisens unter dem Hammer abgeschie-

deren Theile sind nicht erdiger Natur, sondern oxydirtes Eisen, das sich durch Reduktion wieder in gutes Gußeisen verwandeln läßt.

§. 3180.

Bergman's Versuche brachten uns der Wahrheit schon etwas näher, und sie leiteten ihn zu der Meinung: daß der Unterschied zwischen den drei Eisensorten, in der verschiedenen Menge des in ihnen enthaltenen Phlogistons, das mit dem Eisenkalk verbunden sei, liege. Uebertragen wir diese Meinung in das heutige System, so ist es folgende: die Verschiedenheit der drei Eisensorten sei in der verschiedenen Menge des Oxydes gegründet, oder des Eisenoxydes, das mit dem metallischen Eisen verbunden ist. Das Gußeisen enthalte das mehrste Eisenoxyd, das geschmeidige Eisen enthalte keins, und sei als reines metallisches Eisen anzusehen, und der Stahl halte zwischen beiden das Mittel. Aber es sei mit dem Eisen auch Reißblei oder Graphit verbunden, der ebenfalls zur Verschiedenheit desselben beitrage. Das geschmeidige Eisen sei frei, oder enthalte nur sehr wenig Graphit, das Roheisen enthalte davon viel, und der Stahl enthalte weniger Graphit, als das Roheisen. Bergmans Gründe zu diesen Behauptungen beruhen auf den ungleichen Quantitäten brennbares Gas (Wasserstoffgas), das man aus Roheisen, Stahl und geschmeidigem Eisen erhält, wenn man sie mit Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt,

und auf der ungleichen Quantität, welche von diesen drei Eisensorten angewendet werden muß, um gleiche Quantitäten Silber aus den Säuren metallisch niederzuschlagen.

Torb. Bergman in seinen *Opusc. phys. chem.* Vol. III. S. 1 ff.

§. 3181.

Die beste Aufklärung haben uns endlich in den neuern Zeiten die Versuche der französischen Chemiker Vandermonde, Berthollet und Monge gegeben. Die Theorie, welche aus diesen Versuchen hervorgegangen ist, ist folgende: reines geschmeidiges Eisen ist solches, das nicht nur keinen Kohlenstoff enthält, sondern auch rein von allem Eisenoxyde ist, oder keinen Sauerstoff enthält; ein solches trifft man aber nicht an, sondern auch das reine Eisen enthält immer etwas Kohlenstoff, ist aber um so weicher und geschmeidiger, je weniger es davon enthält. Roheisen unterscheidet sich von dem geschmeidigen Eisen nicht nur dadurch, daß es mehr Kohlenstoff enthält als jenes, sondern auch dadurch, daß es wirklich nicht vollkommen reducirt ist, sondern noch Sauerstoff oder, wenn man will, eine Verbindung von metallischem Eisen, Eisenoxyde und Kohlenstoff ist. Nach der größern oder geringern Menge des darinne enthaltenen Kohlenstoffs und der größern oder geringeren Menge des Sauerstoffs ist das Roheisen schwarz, grau oder weiß von Farbe.

Das weiße Roheisen enthält den wenigsten Kohlenstoff und den mehrsten Sauerstoff. Der Graphit, der sich bei dem Schmelzen in den Eisenöfen absetzt, ist ein Produkt aus dem Kohlenstoffe des Brennmaterials und dem Eisen, oder eisenhaltige oxydirte Kohle. Im Flusse löset nähmlich das Eisen mehr vom Kohlenstoffe auf, als es bei dem Erkalten und Festwerden zurück behalten kann; daher scheidet sich bei wiederholtem Schmelzen des schwarzen und grauen Roheisens im Erkalten Graphit, oder mit etwas Eisen verbundener Kohlenstoff auf der Oberfläche ab. Das Wesentlichste der Arbeit, bei Verwandlung des Gußeisens in geschmeidiges Eisen, besteht also darinne, nicht nur den Kohlenstoff abzuscheiden, sondern auch das Oxygen zu entfernen. — Der Stahl unterscheidet sich von dem geschmeidigen Eisen dadurch, daß er Kohlenstoff, aber in geringerer Menge als das Roheisen und besser gemischt enthält, von dem Roheisen aber dadurch, daß er keinen Sauerstoff, sondern nur metallisches Eisen enthält. Bei der Verfertigung des Schmelzstahls kommt es also darauf an, den Sauerstoff durchaus abzuscheiden und die Menge des Kohlenstoffes zu vermindern, und dieses geschieht durch wiederholtes Schmelzen unter der Schlacke bei dem Ausschluß der Luft, wobei ein Theil des Kohlenstoffs, in Verbindung mit dem Sauerstoffe, entweicht, der übrige Kohlenstoff aber mit dem Eisen, das nun völlig reduzirt ist, in Verbindung bleibt. Man sieht daraus nun leicht ein, warum sich das weiße Roh-

eisen nicht zum Stahlmachen schickt, weil es nähmlich zu viel Sauerstoff und zu wenig Kohlenstoff enthält. Bei der Verfertigung des Cementirstahls aus geschmeidigem Eisen wird dieses mit Kohlenstoff aus dem Cement verbunden und auf diese Art in Stahl verwandelt.

Vandermonde, Berthollet und Monge, über das Eisen in seinem verschiedenen metallischen Zustande; aus den Mém. de l'acad. roy. des sc. 1786. S. 204 ff. übers. in v. Crells chem. Annal. 1794. B. I. S. 353 ff. S. 460 ff. S. 509 ff.

§. 3182.

Neuere Versuche haben dieser Theorie noch mehr Gewißheit gegeben und zugleich noch einiges näher bestimmt. So ist es z. B. sehr wahrscheinlich, daß die Kohle im Stahle ganz im desoxydirten Zustande, als reiner Kohlenstoff, enthalten ist. Dieses läßt der schöne Versuch schließen, den Guyton in Clouet's Gesellschaft anstellte. Man verfertigte einen kleinen Schmelztiegel aus weichem Stabeisen, der mit einem Stöpsel von demselben Eisen verschlossen werden konnte; hierein legte man einen Diamant, umgab ihn mit Eisenfeilspänen und setzte den Stöpsel auf. Der Tiegel und Stöpsel und Eisenfeile, oder die ganze Masse Eisen, die mit dem Diamant in Berührung gesetzt war, wog 57,8 Grammen, der Diamant aber 907 Millegrammen. Der eiserne Tiegel wurde nun in einen sehr kleinen hessischen Schmelztiegel gestellt und dieser in einen zweiten

größern, und der Raum, der sich zwischen den beiden hessischen Schmelztiegeln befand, wurde mit eisenfreiem Sande ausgefüllt. Endlich wurde nun noch der äussere Tiegel mit einer feuerfesten Masse gut verlutirt und das Ganze eine Stunde lang dem heftigsten Gebläse ausgesetzt. Nach dem Erkalten fand man, daß der im innern hessischen Schmelztiegel befindliche eiserne Tiegel zusammengeschmolzen und in sehr guten Stahl verwandelt war, dessen Gewicht 56,384 Grammen betrug; es waren also 2,423 Gr. Eisen verlohren gegangen, und diese hatten sich in den hessischen Tiegel gezogen und ihm die Farbe des Graphits ertheilt. Man fand den Stahl durchaus gleichförmig gemischt. — Es ist aus mehreren neuern Versuchen sehr wahrscheinlich, daß nur einige Tausendtheile Kohlenstoff nöthig sind, das Eisen in Stahl zu verwandeln, und daß man noch nicht das Minimum der Kohle kennt, die erforderlich ist, diese Umänderung zu bewirken. Da in dem Stahle der Kohlenstoff als reiner Kohlenstoff enthalten ist, so läßt sich erklären, warum thierische Kohlen unter das Cement, bei der Verfertigung des Cementirstahls, so wirksam sind, weil sie sich nähmlich mehr dem reinen Kohlenstoffe nähern. Nach Clouet zersetzt das Eisen auch die Kohlenstoffsäure und darauf gründet sich seine neue Methode, Gußstahl zu bereiten, indem er Eisen mit kohlenstoffsaurem Kalk und Thon schmilzt. In dem Stahle haben auch einige Scheidekünstler Magnesium gefunden, und, nach Gezeran, ist dieses ein eben so nothwendiges

diges Ingredienz, als der Kohlenstoff — indessen verdienet diese Behauptung doch erst noch eine genauere Prüfung, denn es könnte dieses Metall auch ein sehr zufälliger Bestandtheil manches Stahls seyn.

Auszug aus Guyton's Bericht über Clouet's Abhandl. von der Verschiedenheit des Zustandes, in welchem das Eisen vorhanden seyn kann, und über die Resultate der Erfahrungen, welche dieser Scheidekünstler über die Umänderung des Eisens zu geschmolzenem Stahl gemacht hat; in von Crells chem. Annal. 1800. B. II. S. 55. übersetzt aus den Annal. de chim. Tom. XXVIII. S. 19. ff. Drei Abhandlungen über die Frage: worinne besteht der Unterschied zwischen Roheisen und geschmeidigem Eisen, von Lampadius, Herrmann und Schindler. Leipzig 1799. 4. Bemerkungen über die Beschaffenheit des Stahls, und vorzüglich desjenigen, den man unmittelbar aus den Eisenhütten unter dem Namen: natürlicher Stahl, erhält; vom Br. Gazeran in von Crells chem. Annal. 1801. B. I. S. 319 ff.

§. 3183.

Die bis jetzt vorgetragene Theorie erklärt die Erscheinungen bei der Verwandlung des Roheisens in geschmeidiges Eisen, und die Veränderungen derselben in Stahl leicht und ungezwungen. Man ersieht daraus, warum gutes Roheisen durch Schmelzen für sich, oder mit andern Dingen, die ihm nichts Fremdartiges mittheilen, in Stahl übergeht; — ein Theil des

Sauerstoffs des Roheisens geht nähmlich in Verbindung mit dem Kohlenstoffe fort, während ein Theil des Kohlenstoffes mit dem Eisen den Stahl bildet. Es erhellet daraus, warum Roheisen, unter Kohlenstaub geschmolzen, immer Roheisen bleibt; — warum es durch öfteres Glühen an der Luft immer strengflüssiger und geschmeidiger wird; warum graues Roheisen, mit Eisenoxyde geschmolzen, geschmeidiges Eisen giebt; warum geschmeidiges Eisen, mit und unter Kohlenstaub geschmolzen, zu Roheisen und zu Stahle werden kann; warum es, mit kohligen Substanzen cementirt, zu Stahle werden kann; warum geschmeidiges reines Eisen durch Glühen und Schmieden nie zum Stahle wird, und warum es, mit Graphit unter Kohlenstaub geschmolzen, stahlartig werden kann; ferner, warum Stahl weniger rostet, als geschmeidiges Eisen, und Roheisen noch weniger, als der Stahl u. s. w.

§. 3184.

Das Roheisen erleidet bis zum geschmeidigen Eisen die mannichfaltigsten Abänderungen und Nüançen, weil die Verhältnisse von Sauerstoff, Kohlenstoff und Eisen so mannigfaltig sind. Aber außer den Verschiedenheiten, die aus dem quantitativen Verhältnisse der oben genannten Bestandtheile entspringen, gibt es zwei, die einen andern Grund haben, und als zwei merkwürdige Verschiedenheiten eine nähere Betrachtung verdienen. Es giebt nähmlich eine Sorte Eisen, die

sich zwar bei dem Weißglühen und in der Kälte schmieden und strecken läßt, bei dem Rothglühen aber spröde ist; man nennt es rothbrüchiges Eisen. Es hat weniger Federhärte, als das geschmeidige Eisen, ist im Bruche lichte, rostet leichter an der Luft, als Gußeisen, und nimmt den Magnetismus am geschwindesten an. Durch Cementation mit kohlenstoffhaltigen Dingen giebt es leicht einen sehr harten Brennstahl, der bei dem Schmieden leicht schmelzt — sehr rothbrüchiges Eisen giebt einen kaum zu verarbeitenden Stahl. — Diese fehlerhafte Beschaffenheit des Eisens, die aber ebenfalls vielerlei Abstufungen hat, leiten die mehrsten Chemiker von Schwefelsäure, oder schweflichter Säure her, weil stark glühendes, rothbrüchiges Eisen im Wasser Schwefeldunst verbreitet, und weil alle Erze, die Schwefelkieß enthalten, rothbrüchiges Eisen liefern, weil das beste Eisen durch Schwefeldämpfe rothbrüchig wird, weshalb auch zum Schmieden keine Steinkohlen gebraucht werden können, die Schwefeldämpfe geben. Indessen konnte doch Bergmann in der Auflösung des rothbrüchigen Eisens in Salzsäure durch salzsauren Baryt keine Schwefelsäure entdecken. Vielleicht aber ist nicht Schwefelsäure, sondern vielmehr Schwefel selbst die Ursache der Rothbrüchigkeit, und wahrscheinlich entweicht dieser Schwefel bei der Auflösung des Eisens in Salzsäure als Hydrothionsäure. Andere Chemiker leiten die Rothbrüchigkeit von beigemischten fremden Metallen, von Magnesium oder Arsenik, ab;

und letztere Vermuthung ist nicht ganz ohne Grund, denn da der Arsenik mit dem Eisen ein sehr schmelzbares Gemisch giebt, so ist es möglich, daß an den Stellen, wo er sich befindet, er erweicht, während daß das Eisen keine ähnliche Erweichung erleidet, und daß dadurch der Zusammenhang geschwächt, und ein Zerspringen bewirkt wird.

§. 3185.

Die zweite Abänderung ist das kaltbrüchige Eisen, das sich weder kalt noch warm hämmern, ja nicht einmal biegen läßt, ohne zu zerspringen, aber in allen Graden der Hitze Geschmeidigkeit zeigt, und sich darinne wie weiches Eisen behandeln läßt. Das frischangefeilte kaltbrüchige Eisen hat eine silberweise Farbe, der Bruch ist weiß, mit glimmernden Körnern, die desto größer sind, je kaltbrüchiger das Eisen ist. Es hat ein etwas größeres, specifisches Gewicht, als weiches Eisen, rostet an der Luft nicht leicht, und nimmt den Magnetismus nur langsam an. Im offenen Feuer oder im Kohlengestiebe schmelzt es eher und leichter, als andere Eisen, taugt aber nicht zur Stahlbereitung. Man erhält es vorzüglich aus den sogenannten Sumpferzen.

§. 3186.

Wenn man das kaltbrüchige Eisen mit starker Schwefelsäure eindickt, die Masse nachher mit Wasser

auswäscht, und schnell durchgeseiht an der Luft stehen läßt, so sondert sich sehr bald ein weißer Niederschlag ab, den man schnell abscheiden muß, ehe sich das gelbe Eisenoxyd niederschlägt. Dieser weiße Niederschlag ist, wie Bergmann und Meyer fast gleichzeitig entdeckten, die wahre Ursache der Kaltbrüchigkeit des Eisens. Dieser Niederschlag bleibt nach dem Trocknen weiß, wenn er kein Eisenoxyd enthält, löset sich ohne Aufbrausen in der Schwefelsäure, Salpetersäure und der Salzsäure auf, wird durch Alkalien daraus mit Säuren niedergeschlagen und fließt vor dem Löthrohre zu einer hellgrauen, metallischen Kugel. Mit Kohlenpulver geschmolzen, giebt er ein Metall von einer weissen Farbe, und dunkeln körnigen Bruche, welches äusserst spröde ist, vom Magnet kaum gezogen wird, und dessen specifisches Gewicht 6,700 bis 6,710 zum destillirten Wasser ist. Daß diese Substanz die Ursache der Kaltbrüchigkeit des Eisens ist, ergiebt sich daraus, daß auch das allergeschmeidigste Eisen durch Zusammenschmelzen damit kaltbrüchig wird, eine weißere und glänzende Farbe, ein körniges Gewebe, und eine grössere Leichtflüßigkeit erhält; auch liefert das Oxyd vom kaltbrüchigen Eisen, nach Absonderung dieser Substanz bei der Reduktion, geschmeidiges und gutes Eisen.

Torb. Bergman in seinen *Opusc.* Vol. III. S. 109. J. C. F. Meyer, in den neuesten Schriften der Berliner Gesellschaft naturf. Freunde. B. II. S. 334. B. III. S. 380.

§. 3187.

Sowohl Meyer als auch Bergman hielten jene, im kaltbrüchigen Eisen gefundene Substanz anfangs für ein neues Metall, und der erste ertheilte ihr den Nahmen Wassereisen (Hydrosiderum) und Bergman nannte es Siderum. Nachher aber entdeckte Herr Meyer und gleichzeitig mit ihm Herr Klaproth durch synthetische Versuche, daß diese Substanz nichts anders als eine Verbindung des Phosphors mit Eisen, ein Phosphoreisen (*Phosfur de fer.* Ferrum phosphoratum) sey, welches man erhalten kann, wenn man in Phosphorsäure Eisenfeilspäne auflöset, oder wenn man schwefelsaures Eisen mit Phosphorsäure niederschlägt, und in beiden Fällen den Niederschlag mit Kohle schmilzt. Scheele zeigte endlich auch durch analytische Versuche das Daseyn der Phosphorsäure in dieser Substanz, und stellte aus derselben Phosphor dar. Man kocht nähmlich den weißen Niederschlag aus der Schwefelsäure (§. 3186.) mit vier Theilen kohlenstoffsaurem Kali, wobei die Phosphorsäure an das Kali tritt, und das Eisen zurückbleibt. Das phosphorsaure Kali kann nun durch salpetersaures Quecksilber zerlegt, und aus dem entstandenen phosphorsauren Quecksilber durch Destillation mit Kohle oder Phosphor abgeschieden werden. Der Phosphor ist also der Grund der Kaltbrüchigkeit des Eisens.

Das vermeintliche neue Metall, das Wassereisen, vom Erfinder, Herrn Hofapotheker Meyer, selbst

berichtiget, in von Crells chem. Annal. 1784. B. I. S. 195. Von dem Wassereisen, als einem mit Phosphorsäure verbundenen Eisenkalke, vom Hrn. Assessor Klaproth; ebend. S. 390. Zerlegung des natürlichen Wassereisens und des Proustischen Perlsalzes; vom Hrn. C. W. Scheele; ebendas. 1785. B. II. S. 387. ff. Ueber das Wassereisen; vom Hrn. M. ebendas. 1786. B. II. S. 300.

§. 3188.

Nach dem bis jetzt Vorgetragenen rühren also alle die Verschiedenheiten des Eisens von fremden Beimischungen her, und wenn wir das reinste Eisen zu Versuchen anwenden wollen, so müssen wir das beste und geschmeidigste Stabeisen wählen: ganz frei von Kohle soll dieses nun auch nie seyn, aber doch nur wenig Kohlenstoff enthalten; warum erscheint es denn aber nicht als Stahl? ist der Kohlenstoff in dem Stabeisen etwa als Kohlenoxyd enthalten, und ist dieses der Grund der Verschiedenheit vom Stahle? — Zur bessern Uebersicht stellen wir folgende Tafel über die vorzüglichsten Zustände des Eisens nach den jetzigen Erfahrungen auf:

Eisen	Geschmeidiges Eisen. Stabeisen.
Eisen mit Schwefelsäure oder Schwefel.	Rothbrüchiges Eisen.
Eisen mit Phosphor.	Kaltbrüchiges Eisen.

Eisen, Kohlenstoff u. Roheisen. Gußeisen.
Sauerstoff.
Eisen u. Kohlenstoff. Stahl.

§. 3189.

Das Eisen bleibt in trockner und warmer Luft unverändert, sobald als aber die Luft feucht ist, wird es früher oder später auf seiner Oberfläche verändert, verliehrt seinen Glanz und rostet. Dieser Rost ist ein vollkommenes Eisenoxyd, besitzt eine braungelbe Farbe, enthält aber gemeiniglich auch etwas Kohlenstoffsäure, und ist daher nicht als ein reines Oxyd zu betrachten. Durch das Glühen in einem Schmelztiegel bei dem Zugange der Luft verwandelt er sich in ein vollkommenes Eisenoxyd, das von dem oben angeführten (§. 3161.) nicht verschieden ist. Setzt man mit Wasser befeuchtetes Eisen der Luft aus, so bildet sich der gelbbraune Eisenoxyd sehr bald, und mit Wasser benetztes gefeiltes Eisen verwandelt sich auf diese Art in der Luft gänzlich in Eisenoxyd.

§. 3190.

Die Kohlenstoffsäure, die sich in der Atmosphäre befindet, ist keinesweges Ursache an der Oxydation des Eisens, man kann vielmehr das Eisen in kohlenstoffsaures Gas einschließen, und es wird weder seinen Metallglanz verliehren, noch sonst eine Veränderung erleiden, wenn das Gas nur trocken ist. Das Wasser scheint

die vorzüglichste Ursache des Rostens des Eisens zu seyn, und auch der gleichzeitige Einfluß der Luft.

§. 3191.

Das Eisen ist nähmlich eins derjenigen Metalle, die das Wasser zerlegen, wie wir bereits schon oben (§. 208. 798. 799.) gesehen haben, und es ist dazu nicht einmal eine hohe Temperatur nöthig. Durch die Zerlegung des Wassers entsteht aber immer nur ein unvollkommenes Eisenoxyd, das jedoch nun begierig den Sauerstoff aus der Atmosphäre einsaugt und zum vollkommenen Eisenoxyde wird. — Sonst löset reines Wasser weder metallisches Eisen noch Eisenoxyd auf, ob es gleich Girtanner und Landriani behaupteten. Das Eisen, welches diese Chemiker wollen in reinem Wasser aufgelöst gefunden haben, ist entweder mechanisch, oder höchst fein darinne schwimmend enthalten, oder durch eine Säure damit verbunden.

Westrumbs Versuche über die Auflöslichkeit des Eisens in bloßem Wasser; in seinen kleinen phys. chem. Abh. B. III. H. 1. S. 249. ff.

Eisen und Säuren.

§. 3192.

Die konzentrirte Schwefelsäure wirkt nicht merklich auf das metallische Eisen, in der Hitze aber entzieht das Eisen der Säure einen Theil Sauerstoff, es ent-

wickelt sich schweflichte Säure, und das Eisenoxyd bleibt nun mit der andern Säure verbunden zurück. Uebergießt man das Eisen mit Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt ist, so erfolgt sehr schnell eine Auflösung, es wird Wärme frei und es entwickelt sich eine große Menge Wasserstoffgas, das etwas Kohlenstoffsäure enthält, wenn das Eisen Kohle enthielt. Oft schlägt sich bei dieser Auflösung ein schwarzes Pulver nieder, das nichts anders als Graphit ist. Roheisen giebt bei der Auflösung in verdünnter Schwefelsäure weit weniger Wasserstoffgas, als das geschmeidige Eisen, weil es wegen den in ihm enthaltenen Sauerstoff, der schon einen Theil des Eisens oxydirt, weniger Wasser zu zerlegen braucht, mit dem es verbunden seyn muß, wenn es sich in der Säure auflösen soll. Fast immer hört die Einwirkung der Säure auf das Eisen auf, ehe daß sie gesättiget ist, fängt aber sogleich wieder an, wenn man wieder etwas Wasser hinzusetzt. Durch die Auflösung des schwefelsauren Eisens erhält die Flüssigkeit eine grüne Farbe, die anfangs sehr blaß ist, aber dunkler wird, wenn sie der Luft ausgesetzt wird. So lange die Flüssigkeit noch nicht gesättigt ist, bleibt sie in Bewegung und warm, sobald der Sättigungspunkt eintritt, schießen schöne, grüne, durchsichtige, rhomboidalische Krystalle an, welche das schwefelsaure Eisen sind, das man zum Unterschiede von der nachher anzuführenden, andern, schwefelsauren Verbindung, grünes, schwefelsaures Eisen (*Sulfate*

de fer verd. Ferrum sulphuricum viride) nennen kann.

§. 3193.

Das schwefelsaure Eisen besitzt einen säuerlichen, etwas zusammenziehenden Geschmack, es besteht, nach Bergman, aus 0,23 Eisenoxyd, 0,39 Schwefelsäure, und 0,38 Wasser; nach Rinnman aber aus 0,25 Eisenoxyd, 0,20 Säure, und 0,55 Wasser. Im Alkohol lößt sich dieses Salz nicht, und vom Wasser braucht es in der mittlern Temperatur zur Lösung 6 Theile, vom siedenden Wasser hingegen nur 0,75 seines Gewichts. An der Luft sind die Krystalle nicht beständig, sondern zerfallen, besonders in der Wärme, in ein weißes Pulver, das in stärkerer Hitze allmählig gelblich wird, dadurch aber eine Veränderung erleidet.

§. 3194.

Wenn man das krystallisirte, schwefelsaure Eisen einem rothen Feuer aussetzt, so zerfließt es bald in seinem Krystallisationswasser, und sobald dieses verdunstet ist, trocknet es zu einer grauen Masse ein. Setzt man es einer stärkern Hitze aus, so entbindet sich schweflichte Säure, und die Masse nimmt eine rothe Farbe an. Sie ist jetzt zum Theil zersetztes, schwefelsaures Eisen, das sich nicht mehr gänzlich im Wasser löset, sondern einen Theil rothes Eisenoxyd absetzt. Das Eisen

ist nähmlich in dem grünen, schwefelsauren Eisen als un-vollkommenes Eisenoxyd enthalten; wird nun das Salz erhitzt, so nimmt das Eisenoxyd noch mehr Sauerstoff auf und wird zum vollkommenen Eisenoxyde, welches hier auf Kosten der Schwefelsäure geschieht, daher sich auch schwefligte Säure entbindet. Da nun das eine Theil der Säure hierbei zersetzt worden ist, und das vollkommene Eisenoxyd überhaupt nur in sehr geringer Menge in Schwefelsäure auflöslich ist, und damit nie eine gesättigte Verbindung giebt, so sondert sich bei der Auflösung ein Theil des vollkommenen Eisenoxydes ab, und die übrige Flüssigkeit enthält, wenn das Erhitzen nicht zu früh unterbrochen wurde, freie Schwefelsäure mit vollkommenem Eisenoxyde, welche sich nicht krystallisiren läßt, sondern, abgedunstet, ein rothbraunes Magma giebt, welches man rothes schwefelsaures Eisen (*Sulfate de fer rouge.* Ferrum sulphuricum rubrum) nennen kann. Fourcroy nennt es überoxydirtes schwefelsaures Eisen.

§. 3195.

Wenn das grüne, schwefelsaure Eisen an der Luft lange liegen bleibt, so wird es zum Theil in rothes, schwefelsaures Eisen verändert. Da das rothe, schwefelsaure Eisen im Alkohol löslich ist, so kann man dieses durch Digestion mit Alkohol davon absondern. Durch oft wiederholtes Lösen des grünen, schwefelsau-

ren Eisens in Wasser und Abdampfen wird es auch in rothes, schwefelsaures Eisen verwandelt, es sondert sich eine Menge vollkommenes Eisenoxyd ab, und die übrige Flüssigkeit krystallisirt nicht mehr.

§. 3196.

Die große Neigung des Eisenoxydes zum Sauerstoffe verursacht auch, daß die der Luft ausgesetzte wäßrige Lösung des grünen, schwefelsauren Eisens bald vollkommenes Eisenoxyd fallen läßt. Je länger man die Flüssigkeit stehen läßt, desto mehr bildet sich in derselben rothes, schwefelsaures Eisen, und desto weniger läßt sich nachher grünes, schwefelsaures Eisen durch Krystallisation abscheiden. Bewahrt man hingegen die Lösung des grünen, schwefelsauren Eisens in vollkommen damit angefüllten und verstopften Gläsern auf, so erleidet sie keine Veränderung, sondern bleibt klar und helle.

§. 3197.

Wird das grüne, schwefelsaure Eisen in verschlossenen Gefäßen destillirt, so erhält man anfangs das Krystallisationswasser, dann erfolgt eine schwefligte Säure, verbunden mit einer wäßrigen Schwefelsäure, und bei verstärktem Feuer geht endlich die konzentrirte Schwefelsäure langsam über, wozu aber ein sehr hoher Feuersgrad erforderlich ist; in der Retorte bleibt ein vollkommenes Eisenoxyd zurück, dem noch Schwefel-

säure anklebt, oder das vielmehr rothes, schwefelsaures Eisen enthält, das sich durch Alkohol ausziehen läßt. Durch ein sehr anhaltendes Feuer läßt sich indessen auch aus dem rothen, schwefelsauren Eisen alle Säure absondern, und es bleibt ein vollkommenes Eisenoxyd zurück.

§. 3198.

Das schwefelsaure Eisen wird durch Alkalien zersetzt; aus der Lösung des grünen, schwefelsauren Eisens schlagen die Alkalien einen dunkelgrünen, fast schwarzen Präcipitat nieder, der, wenn er schnell abgewaschen und in verschlossenen Gefäßen getrocknet wird, eine schwarze Farbe besitzt, und ein unvollkommenes Eisenoxyd darstellt. Setzt man dieses Eisenoxyd aber noch feucht der Luft aus, und läßt es langsam abtrocknen, so ziehet es leicht Sauerstoff an, erlangt eine rothbraune oder braungelbe Farbe, und wird zu vollkommenem Eisenoxyde. Das unvollkommene Eisenoxyd wird vom Magnete gezogen, das vollkommene hingegen nicht.

§. 3199.

Das grüne, schwefelsaure Eisen, welches lange an der Luft gelegen hat, giebt, im Wasser gelöst, mit den Alkalien und Erden einen Niederschlag, der schon gelblich ist, weil er etwas vollkommenes Eisenoxyd enthält.

§. 3200.

Das rothe, schwefelsaure Eisen giebt mit den Alkalien einen mehr oder weniger dunkelgelben oder rothen

Niederschlag, der an der Luft keine Veränderung erleidet, weil er schon mit Sauerstoff gesättiget ist, und nichts davon mehr aufnehmen kann. Diese Versuche beweisen offenbar, daß das grüne, schwefelsaure Eisen das Eisen als unvollkommenes Eisenoxyd, das rothe, schwefelsaure Eisen aber als vollkommenes Eisenoxyd enthält.

§. 3201.

Man kann das rothe, schwefelsaure Eisen wieder in grünes verwandeln, wenn man es mit metallischem Eisen erhitzt, es scheidet sich dann ein Theil des Eisenoxyds ab, ein anderer aber theilt seinen Sauerstoff mit dem metallischen Eisen, und die Flüssigkeit enthält nun wieder grünes, schwefelsaures Eisen. Auch besitzen, nach Proust, das Quecksilber und einige andere Metalle die Eigenschaft, das rothe, schwefelsaure Eisen wieder in grünes zu verwandeln, indem sie dem Eisenoxyde einen Theil des Sauerstoffes rauben. Auch die Hydrothionsäure bewirkt dasselbe.

§. 3202.

Die oxydirte Salzsäure und die Salpetersäure verwandeln das grüne, schwefelsaure Eisen schnell in rothes, indem sie einen Theil Sauerstoff an das Eisenoxyd absetzen. — Die Thonerde, und wahrscheinlich auch die andern reinen Erden zersetzen das grüne, schwefelsaure Eisen nicht, wohl aber das rothe.

Das im Handel vorkommende grüne, schwefelsaure Eisen (Eisenvitriol) ist nie rein, sondern enthält, außer dem rothen, schwefelsauren Eisen, andere Metalle, z. B. Kupfer, das ihm eine bläulichgrüne Farbe ertheilt und durch Kochen mit metallischem Eisen niedergeschlagen werden kann; oder auch wohl Zink, der sich aber durch das Kochen mit Eisen nicht abscheiden läßt. — Man bereitet dieses verkäufliche, schwefelsaure Eisen nicht unmittelbar aus Eisen und Schwefelsäure, sondern gewinnt es vielmehr aus den verwitterten Schwefelkiesen durch Auslaugen und Krystallisation.

§. 3203.

Schon Priestley bemerkte: daß sich das Salpetergas in einer Lösung des grünen, schwefelsauren Eisens auflöste, und Humbold und Vauquelin untersuchten in den neuern Zeiten diese Erscheinung genauer. Schüttelt man das Salpetergas mit einer Lösung des grünen, schwefelsauren Eisens, so verschwindet es gänzlich und hinterläßt das Stickstoffgas, was ihm beigemengt war, und man kann auf diese Art die Reinheit des Salpetergas untersuchen, welches man zu eudiometrischen Versuchen anwenden will. Durch die Auflösung des Salpetergas verschwindet die grüne Farbe des schwefelsauren Eisens, die Flüssigkeit wird braun, ohne jedoch etwas fallen zu lassen, noch ihre Durchsichtigkeit zu verliehren; zugleich wird ihr Geschmack sehr herbe. Durch genaue Untersuchung fanden die erwähnten Chemiker, daß jetzt in der Lösung des schwefelsauren Eisens schwefelsaures Ammoniak und salpetersaures Eisen gebildet worden und daß das schwefelsaure Eisen

zersetzt

zersetzt war. Sie erklären die Entstehung dieser neuen Substanzen auf folgende sinnreiche Art, durch disponirende Verwandtschaft. In dem Salpetergas findet sich Sauerstoff und Stickstoff, der Wasserstoff des erzeugten Ammoniaks ist aber weder in dem Salpetergas, noch in dem schwefelsauren Eisen enthalten; das Wasser ist also die einzige Substanz, die ihn liefern konnte; sehr natürlich folgt daraus, daß dieses eine Zersetzung erlitten hat. In dem Maaß also, in welchem das Salpetergas in die Auflösung des schwefelsauren Eisens tritt, sind vier Kräfte wirksam, die alle zugleich zur Bildung der Salpetersäure und des Ammoniaks beitragen. Diese Kräfte sind: 1) die Verwandtschaft des Sauerstoffs des Wassers zum Salpetergas, woraus Salpetersäure entsteht; 2) die Verwandtschaft des Stickstoffes des Salpetergas zum Wasserstoffe des Wassers, woraus Ammoniak entspringt; 3) der Schwefelsäure des schwefelsauren Eisens zum Ammoniak, woher das schwefelsaure Ammoniak entsteht; 4 der Salpetersäure zum Eisenoxyde, woraus sich salpetersaures Eisen bildet. Es müssen sich also in der Mischung salpetersaures Eisen, schwefelsaures Ammoniak, unzersetztes, schwefelsaures Eisen und Wasser finden, welches die Versuche auch bestätiget haben.

Priestley in seinen Vers. und Beobacht. über verschiedene Gattungen der Luft. Th. III. Dessen Versuche über verschiedene Theile der Naturlehre. Th. I. S. 44-51. Mém. sur le gaz nitreux

et ses combinaisons avec l'oxigène, par Mr. *Humbold* im *Bulletin* an 2. No. V. S. 132. Ebenderselbe in den Annal. de chim. T. XXVIII. No. 83. S. 123 ff. und in Scherers allgem. Journ. d. Chemie. B. I. S. 263 ff. und B. III. S. 88 ff. Notice sur la cause et les effets de la dissolubilité du gaz nitreux dans la solution du sulfate de fer; par *Humbold* et *Vauquelin*; in den *Annal. de chim.* T. XXVIII. S. 181 ff. übers. in Scherers Journ. B. III. S. 81 ff. und in Trommsdorffs Journ. der Pharmacie. B. VIII. St. 1. S. 370 ff.

Gegen diese Versuche hat Berthollet Einwendungen gemacht.

Observations sur l'action que le sulfate de fer exerce sur le gaz nitreux, par le cit. *Berthollet*; in den Annal. de chim. T. XXXIX. S. 3 ff.

§. 3204.

Die schwesligte Säure wirkt stark auf das metallische Eisen, wenn sie in tropfbarflüssigem Zustande auf dasselbe gegossen wird; die Auflösung nimmt eine fahle und dunkle Farbe an, es entweichen einige wenige Blasen Wasserstoffgas, es entbindet sich Wärme und die Auflösung nimmt eine grünliche Farbe an. Auf dem Boden der Auflösung sammelt sich Graphit Die Auflösung braußt mit Säuren, stößt schwesligte Säure aus und läßt Schwefel fallen. Wird Schwefelsäure oder Salzsäure nur in geringer Menge hinzugeschüttet,

so fällt der Schwefel nicht nieder, obgleich ein starkes Aufbrausen entsteht; nur durch eine beträchtliche Menge dieser Säuren scheidet sich der Schwefel als ein weißes Pulver ab. Die starkrauchende oder mit salpetriger Säure vermischte Salpetersäure scheidet aus der Auflösung den Schwefel als eine zähe Masse von gelber Farbe ab. Hieraus ergiebt sich, daß die Auflösung nicht blos aus schwefligtsaurem Eisen (*Sulfite de fer.* Ferrum sulphurosum) besteht, sondern daß dieses Salz auch noch mit Schwefel verbunden ist. Das metallische Eisen zerlegt also einen Theil der schwefligten Säure, indem es den Sauerstoff anzieht, um zu Eisenoxyde zu werden, das nun mit der andern unzerlegten schwefligten Säure und dem Schwefel in Verbindung tritt. An der Luft setzt die Auflösung des Eisens, in schwefligter Säure, einen röthlichgelben Staub ab, und Krystallen, die mit diesem Staube umgeben sind. Das heiße Wasser löset die Krystallen, und aus dem gefärbten Staube löset die Salzsäure etwas Eisen auf und hinterläßt Schwefel. Die wässrige Lösung enthält das vorige Salz, jedoch weniger Schwefel. Auch diese Lösung wird wieder an der Luft zersetzt und schwefelhaltiges Eisenoxyd abgesondert. Diese vom Schwefel befreite Lösung wird durch die Alkalien grün gefällt, durch die Salpetersäure aber erhält sie eine mehr oder weniger dunkelrothe Farbe.

Fourcroy System des connoissances chim. T. VI. S. 199.

§. 3205.

Wenn das Eisen vollkommen oxydirt worden ist, so giebt es an die schwefligte Säure keinen Sauerstoff ab; dieses beweist, daß das Eisen gegen den Sauerstoff eine nähere Verwandtschaft besitzt, als dieser zur Säure. Aus diesem Grunde zerlegt auch das Eisen die Schwefelsäure in der Hitze und entwickelt schwefligte Säure.

§. 3206.

Die konzentrirte Salpetersäure wird von dem Eisen mit Hef igkeit zerlegt, es entsteht ein Aufbrausen und Aufwallen der Flüssigkeit, es entwickelt sich viel Wärmestoff und es entweicht Salpetergas. Das Eisen wird hierbei vollkommen oxydirt, und wenn man nicht viel Salpetersäure anwendet, so bleibt es als ein fast trockenes, rothes Pulver zurück. Enthält die Salpetersäure etwas weniges Wasser und wird in nicht zu großer Menge auf das gepulverte Eisen geschüttet, so wird nicht nur fast alle Salpetersäure gänzlich zerlegt, sondern auch das Wasser, und ein Theil des Stickstoffes der zersetzten Salpetersäure verbindet sich mit dem Wasserstoffe des Wassers, das seinen Sauerstoff an das Eisen abgegeben hat, zum Ammoniak. Wird daher in die breiartige, rückständige Masse ätzendes Kali oder Kalk geschüttet, so entbindet sich das Ammoniak sehr lebhaft.

§. 3207.

Mäßig starke Salpetersäure wirkt auf das Eisen besser, als die konzentrirte; anfangs ist die Auflösung, ehe sie gesättiget wird, grünlich, wenn man schwache Salpetersäure angewendet hat, nachher aber wird sie braun und setzt vollkommenes Eisenoxyd ab. Sie löset frisch hinzugesetztes metallisches Eisen wieder auf und läßt das aufgelöste wieder als vollkommenen Kalk fallen; dies dauert so lange, bis fast der größte Theil der Säure zersetzt und alles zu einem dicken Brei geworden ist. Man sieht daraus, wie groß die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoffe und wie geringe der Zusammenhang der Salpetersäure mit dem vollkommenen Eisenoxyde ist.

§. 3208.

Das Salpetergas, welches sich entwickelt, wenn man das Eisen in verdünnter Salpetersäure auflöst, ist nie rein, theils ist es mit Kohlenstoffsäure verunreinigt, wenn das Eisen Kohlenstoff enthält, theils aber enthält es auch Stickstoffgas, oder oxydirtes Stickstoffgas. Letzteres entbindet sich vorzüglich, wenn die Salpetersäure sehr mit Wasser verdünnt ist und langsam auf das Eisen wirkt.

§. 3209.

Die Auflösung des Eisens in Salpetersäure läßt sich nicht krystallisiren, und ein trocknes salpeter-

saures Eisen (*Nitrate de fer.* Ferrum nitricum) läßt sich überhaupt nicht darstellen, denn, wenn man die Flüssigkeit anfängt abzurauchen, so sondert sich das vollkommene Eisenoxyd immer mehr ab und fällt zu Boden. Raucht man die Auflösung schnell zur Trockne ab, so erhält man eine gallerartige, zerfließliche Masse, die, mit Wasser übergossen, fast alles Eisenoxyd unaufgelöst zurückläßt. In verschlossenen, mit dem pnevmatischen Apparate verbundenen Gefäßen giebt die Auflösung des Eisens in Salpetersäure, bei der Destillation, erst Wasser, dann Salpetersäure, Salpetergas und Stickstoffgas, und im Rückstande bleibt ein vollkommenes Eisenoxyd, das eine rothbraune Farbe besitzt.

§. 3210.

Die reinen Alkalien und die Erden schlagen das Eisen aus seiner Auflösung in Salpetersäure nicht als einen schwarzen, sondern immer als einen rothen Präcipitat nieder, der vollkommenes Eisenoxyd ist. Setzt man mehr Alkali hinzu, als zur Niederschlagung nöthig ist, so löset sich ein Theil des niedergeschlagenen Eisenoxydes wieder auf und die Flüssigkeit erhält eine dunklere Farbe, als zuvor. Sie stellt jetzt eine dreifache Verbindung aus Salpetersäure, Eisenoxyd und Kali oder Natrum vor. Da diese Verbindung sich aber nicht mit ätzenden, sondern nur mit kohlenstoffsauren Alkalien hervorbringen läßt, so scheint diese das Bindungsmittel

des Eisens zu seyn. — Das ätzende Ammoniak schlägt das Eisen aus der Auflösung in der Salpetersäure sehr dunkelgefärbt als ein höchst unvollkommenes Eisenoxyd nieder; der Grund hiervon liegt darinn, daß ein Theil des Ammoniaks zerlegt wird.

§. 3211.

Das sehr oxydirte oder vollkommene Eisenoxyd wird von der Salpetersäure nicht angegriffen, oder wenn ja etwas aufgelöst werden sollte, so sondert es sich sehr leicht bei dem Abdampfen wieder ab. Daher bedienet man sich oft der Salpetersäure bei der Analyse der Fossilien, der Zerlegung der Erze, oder der Reinigung der Erden vom Eisen; indem man nähmlich mehrmals darüber Salpetersäure verdunstet, wird das Eisen vollkommen oxydirt, worauf es dann unaufgelöst zurückbleibt, während die andern Substanzen von der Säure aufgelöst werden.

§. 3212.

Die Schwefelsäure ist dem Eisenoxyde näher verwandt, als die Salpetersäure; sie zerlegt daher das salpetersaure Eisen und verwandelt es in rothes, schwefelsaures Eisen (§. 3194).

§. 3213.

Die Phosphorsäure löset auf nassem Wege das metallische Eisen mit vieler Heftigkeit, unter Wärmeent-

wicklung, und mit Entbindung vom Wasserstoffgas auf, das wie Phosphor, mit einer grünlichen Flamme brennt, und wahrscheinlich Phosphor gelöst enthält. Wenn die Säure nicht völlig mit Eisen gesättiget ist, so schießt sie, nach Marggraf, zu luftbeständigen Krystallen an, die ein phosphorsaures Eisen (*Phosphate de fer.* Ferrum phosphoricum) sind, und die im Feuer zu einem gelbrothen Glase fliessen. Ist hingegen die Säure vollkommen gesättiget, so bildet sich ein weißer Niederschlag, der selbst im kochenden Wasser sich nicht löset und das vorhin abgehandelte Wassereisen (§. 3187.) ist. Dieses unlösliche, phosphorsaure Eisen läßt sich auch erhalten, wenn man in eine Auflösung des schwefelsauren oder salpetersauren Eisens die Lösung vom gesättigten phosphorsauren Kali oder Natrum schüttet und den Niederschlag mit kochendem Wasser auswäscht.

Das Eisen, welches oft mit Harn befeuchtet wird, verwandelt sich zum Theil auch in phosphorsaures Eisen, wie Vauquelin bemerkte.

Beschreibung einer zerstöhrenden Wirkung des Urins gegen das Eisen, und nützliche Resultate der Kenntniß dieser Wirkungen; vom Br. Vauquelin; in Trommsdorffs Journ. d. Pharm. B. VI. S 146 ff. übers. aus dem Journ. de la Soc. d. pharmac. T. I. No. III. S. 21 ff.

§. 3214.

Die Arseniksäure wirkt, nach Scheele, auf nassem Wege sehr gut auf das metallische Eisen, wenn

sie damit digerirt wird und die Auflösung nimmt endlich die Gestalt einer Gallerte an, die allmählig an der Luft so fest wird daß man das Gefäß umkehren kann, ohne daß etwas herausfließt. In verschlossenen Gefäßen bleibt die Auflösung flüssig. Man hält diese Verbindung für arsenik saures Eisen (*Arseniate de fer.* Ferrum arsenicicum); allein es ist noch die Frage: ob sich nicht ein Theil arsenigte Säure dabei befindet. Die Alkalien schlagen aus der nicht dick gewordenen Auflösung einen grünlichgrauen Präcipitat nieder, der im Feuer arsenigte Säure giebt und ein rothes Eisenoxyd zurück läßt. Wenn man vier Theile feste Arseniksäure mit einem Theile Eisen in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so entzündet sich die Masse, es sublimirt sich metallischer Arsenik und arsenigte Säure und an den Seiten der Retorte zeigen sich braungelbe Flecken und der Rückstand ist Eisenoxyd. Aus der Schwefelsäure, der Salpetersäure und der Phosphorsäure scheidet die Arseniksäure das Eisen nicht aus, wohl aber bewirken die arseniksauren Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft einen Niederschlag. Diese Niederschläge werden im Feuer unter dem gewöhnlichen Arsenikgeruch zu einer schwarzen Schlacke, die durch den Zusatz von Kohlenstaub aber allen Arsenik verliehrt und nach dem Ausglühen wieder vom Magnete gezogen wird. — Das vollkommene Eisenoxyd scheint von der Arseniksäure nicht angegriffen zu werden.

Scheele a. a. O.

§. 3215.

Die in Wasser gelöste Molybdänsäure nimmt eine blaue Farbe an und erleidet eine Zersetzung, wenn sie mit dem metallischen Eisen in Berührung gebracht wird. Die molybdänsauren Alkalien schlagen, nach Scheele, die Lösungen der Eisensalze mit einer braunen Farbe nieder. Der Präcipitat ist molybdänsaures Eisen (*Molybdate de fer.* Ferrum molybdicum), das, nach meinen Versuchen, eine dunkel citronengelbe Farbe besitzt, im Wasser schwer löslich ist und aus welchem die ätzenden Alkalien ein sehr oxydirtes Eisenoxyd abscheiden.

§. 3216.

Die Wolframsäure wirkt in der Kälte nicht auf das Eisen. Taucht man in eine Auflösung der Wolframsäure in Salzsäure metallisches Eisen, so nimmt diese eine schöne blaue Farbe an, indem sie dadurch zerlegt, oder desoxydirt wird. Die wolframsauren Alkalien schlagen aus den Eisensalzen, durch eine doppelte Wahlverwandtschaft, wolframsaures Eisen (*Tunstate de fer.* Ferrum wolframicum) nieder. Auch aus der Auflösung in Schwefelsäure schlägt die Wolframsäure das Eisen nieder. Das wolframsaure Eisen verdienet aber erst noch viel genauer untersucht zu werden.

§. 3217.

Wenn man in die Auflösung des Eisens in Salpetersäure chromiumsaures Kali tröpfelt, so entsteht ein brauner Niederschlag, der chromiumsaures Eisen (*Chromate de fer.* Ferrum chromicum) ist. Bringt man hingegen in eine Lösung des grünen, schwefelsauren Eisens chromiumsaures Kali, so entsteht ein Niederschlag, der eine grüne Farbe besitzt und Chromiumoxyd enthält; es entzieht nämlich das unvollkommene Eisenoxyd der Chromiumsäure einen Theil Sauerstoff und versetzt sie dadurch wieder in den Zustand eines Oxydes. Das rothe, schwefelsaure Eisen hingegen giebt mit dem chromiumsauren Kali auch ein braunes, chromiumsaures Eisen. —

Man hat in Sibirien und in Frankreich im Departement du Var natürliches, chromiumsaures Eisen gefunden.

Moußin Pouschkin in Scherers allgem. Journ. d. Chem. B. II. S. 210. und in von Crells chem. Annal. 1800. B. I. S. 180. *Tassaert* in den Annal. de chim. T. XXXI. S. 220 ff. übers. in von Crells chem. Annal. ebendas. S. 355 ff.

§. 3218.

Die trockne gasförmige Kohlenstoffsäure greift das metallische Eisen nicht an, wird aber vom Eisenoxyde etwas absorbirt. Die mit Wasser verbundene Kohlenstoffsäure aber löset das metallische Eisen leicht auf.

Man erhält diese Auflösung, wenn man reine Eisenfeilspäne in Leinewand bindet und in eine mit kohlenstoffsaurem Wasser angefüllte und gut verstopfte Glasbouteille hängt. Diese Auflösung ist völlig klar und farbelos, besitzt aber einen zusammenziehenden und dintenhaften Geschmack. An der Luft wird sie aber bald trübe, das Eisen oxydirt sich dann vollkommener und kann nun nicht mehr aufgelöst bleiben, oder es verflüchtiget sich auch die Kohlenstoffsäure. Noch schneller erfolgt die Zersetzung bei dem Kochen der Flüssigkeit, es schlägt sich Eisenoxyd nieder, welches aber noch etwas Kohlenstoffsäure enthält. Nach Bergman kann das mit Kohlenstoffsäure gesättigte Wasser ohngefähr $\frac{1}{10505}$ seines Gewichts vom Eisen in sich nehmen. Diese Auflösung des Eisens in kohlenstoffsaurem Wasser findet man in der Natur in den sogenannten Stahl- oder Eisenwässern, die außerdem freilich auch noch mancherlei fremdartige Bestandtheile, z. B. Salze und Alkalien, enthalten. Die kohlenstoffsauren Erden und Alkalien können mit dem Eisen in kohlenstoffsaurem Wasser recht gut neben einander bestehen, allein die ätzenden Alkalien bewirken sogleich einen Niederschlag, indem sie sich mit der Kohlenstoffsäure verbinden.

§. 3219.

Die kohlenstoffsauren Alkalien schlagen das Eisen aus dem grünen, schwefelsauren Eisen als einen graulichgrünen Präcipität nieder, der ein kohlenstoff-

saures Eisen (*Carbonate de fer.* Ferrum carbonicum) ist. Da das Eisenoxyd nicht so viel Kohlenstoffsäure aufnehmen kann, als das Alkali entwikkelt, so entsteht bei dieser Niederschlagung ein Aufbrausen — Das vollkommene Eisenoxyd löset sich in kohlenstoffsaurem Wasser nicht.

Fourcroy in seinen chemisch. Beobacht. und Versuchen, übers. von Hebenstreit. Lpzg. 1785. 8.

§. 3220.

Die Essigsäure löset das metallische Eisen in gelinder Wärme leicht auf und es entwickelt sich hierbei Wasserstoffgas. Die Auflösung besitzt einen süßlichten, zusammenziehenden Geschmack, eine röthliche oder braune Farbe und giebt durchs Abrauchen eine zerfließliche Masse, in der man einige krystallinische Spießchen wahrnimmt. Dieses essigsaure Eisen (*Acetite de fer.* Ferrum aceticum) läßt bei der Verdünnung mit Wasser vieles Eisenoxyd fallen und wird im Feuer sehr leicht zerstöhrt. Vollkommenes Eisenoxyd löset sich in der Essigsäure keinesweges auf. Alle Säuren, die Boraxsäure und Kohlenstoffsäure ausgenommen, zersetzen das essigsaure Eisen.

§. 3221.

Die im Wasser gelöste Sauerkleesäure löset schon in der Kälte das Eisen lebhaft auf und es entwickelt sich

dabei Wasserstoffgas. Der Geschmack der Auflösung ist zusammenziehend und süßlicht, und die Flüssigkeit schießt in prismatischen, gelblichgrünen Krystallen an, die einen Ueberschuß von Säure haben und in der Wärme zerfallen. Sie enthalten, nach Bergman, 55 Theile Säure und 45 Theile Eisenoxyd. Löset man, nach Rinman, das Eisen in der Wärme in der Sauerkleesäure auf, so wird diese ganz mit Eisen gesättiget, und nun schlägt sich das sauerkleesaure Eisen (*Oxalate de fer.* Ferrum oxalicum) als ein weißes, im Wasser nicht lösliches Pulver nieder. Mit dem sauren sauerkleesauren Kali geht das Eisen auch eine Verbindung ein, die unter die dreifachen Salze gehört.

§. 3222.

Die Alkalien schlagen das Eisen aus dem sauerkleesauren Eisen nieder, und im Feuer wird dieses Salz zerstöhrt. Die Sauerkleesäure ist dem Eisen sehr nahe verwandt, und scheidet es selbst aus der Schwefelsäure ab. Auch zersetzen die sauerkleesauren Salze alle Eisensalze durch doppelte Wahlverwandtschaft.

§. 3223.

Das korksaure Eisen (*Suberate de fer.* Ferrum subericum) ist nicht weiter bekannt. — Die Aepfelsäure löset, nach Scheele, das Eisen auf, und giebt damit ein zerfließliches Salz, welches das äpfelsaure Eisen (*Malate de fer.* Ferrum malicum) ist.

§. 3224.

Die krystallisirte Citronensäure verbindet sich mit dem Eisen zu einem weißen, schwerlöslichen Salze, das aber, nach Richter, sehr leicht löslich wird, sobald die Säure ganz gesättiget ist. Um dieses citronensaure Eisen (*Citrate de fer.* Ferrum citricum) zu erhalten, reibt man krystallisirte Citronensäure mit Eisenfeilspänen und Wasser zusammen, und läßt die Flüssigkeit so lange stehen, bis das Eisen in weißes Pulver verwandelt worden ist. Dann dunstet man sie in gelinder Wärme unter fleißigem Umrühren ein, worauf daß weiße Pulver verschwindet, und endlich eine kastanienbraune Masse zurückbleibt. Die trockne Masse wird nun mit Wasser ausgelaugt, worauf endlich ein bloßes Eisenoxyd zurückbleibt, die filtrirte Flüssigkeit aber giebt, zur Trockne abgeraucht, eine dunkelbraune, glänzende Masse, die das citronensaure Eisen ist.

Etwas über die vortheilhafteste Darstellung der reinen Citronensäure aus frischem und faulem Citronen- und Johannisbeerensaft, nebst der Darstellung eines vollkommenen citronensauren Eisens; vom Hr. Bergs. Richter; in von Crells chem. Annal. 1796. B. II. S. 380 ff.

§. 3225.

Die Weinsteinsäure greift auf nassem Wege in der Wärme das metallische Eisen an. Ich lößte zwei Drachmen trockene Weinsteinsäure in 3 Unzen Wasser

auf, und ließ sie mit einer Drachme Eisenfeilspäne gelinde sieden, worauf in kurzem alles zu einer weißen dicken Masse wurde, das Sieden wurde fortgesetzt, und von Zeit zu Zeit immer wieder frisches Wasser hinzugegossen. Nachdem das weinsteinsaure Eisen (*Tartrite de fer.* Ferrum tartaricum) von dem unaufgelösten Eisen war abgeschlämmt worden, betrug dessen Gewicht noch 8 Gran; es hatten sich also 52 G an Eisen in 120 Gran Säure aufgelöst. Dieses weinsteinsaure Eisen stellt ein milchweißes Pulver dar, das sich kaum im Wasser lösen läßt. Im Feuer wird es zerstört, und in siedender Salpetersäure löset es sich unter Entwickelung rother Dämpfe auf, wobei natürlich die Weinsteinsäure zerlegt wird. — Die Weinsteinsäure ist übrigens mit dem Eisen ziemlich nahe verwandt, und zersetzt die mehrsten Eisensalze, selbst das schwefelsaure Eisen Mit dem sauren weinsteinsauren Kali giebt das Eisen eine dreifache Verbindung, die aus Weinsteinsäure, Kali und Eisenoxyd besteht.

Chemische Versuche über den Stahlweinstein; von Trommsdorff; in dessen Journ. der Pharmac. B. II. St. 2. S. 162. ff.

§. 3226.

Wenn man ein Galläpfeldekokt über metallisches Eisen gießt, so wird die Flüssigkeit allmählig schwarz, und es scheidet sich daraus ein schwarzes Pulver ab, und so bringt auch das Galläpfeldekokt in jeder Eisenauf-

auflösung einen schwarzen Niederschlag hervor, der sich aber, wegen seiner Leichtigkeit und höchst feinen Zertheilung, nicht absetzt, sondern sich in der Flüssigkeit schwebend erhält. Dieser Niederschlag ist aber kein reines, gallussaures Eisen (*Gallate de fer.* Ferrum gallaceum) sondern vielmehr eine dreifache Verbindung, aus Adstringens (Tannin), Gallussäure und Eisenoxyd. Das reine, im Wasser gelöste Adstringens schlägt das vollkommene Eisenoxyd mit einer schmutzig blauen Farbe nieder. Allein auch die reine Gallussäure schlägt das Eisen aus allen Eisensalzen nieder, wenn sie in einer gehörigen Menge Wasser gelöst sind, und der Niederschlag ist um so dunkler und schwärzer, je mehr das Eisen oxydirt ist. Mit dem frisch bereiteten, grünen, schwefelsauren Eisen giebt die Gallussäure einen wenig gefärbten Niederschlag, der aber aus der Luft allmählig Sauerstoff absorbirt, und dann schwärzer wird. Im Feuer wird das gallussaure Eisen leicht zerstöhrt, und das zurückbleibende Eisenoxyd wird vom Magnet gezogen, wenn das Ausglühen in verschlossenen Gefäßen geschehen ist. Die Säuren lösen das gallussaure Eisen wieder auf. Wenn daher die Eisenauflösungen mit Säure übersättigt sind, so bringt die Gallussäure darinne nicht eher einen schwarzen Niederschlag hervor, als bis die überflüssige Säure durch ein Alkali neutralisirt worden ist. Schüttet man zu der, durch eine Säure wieder hell gemachten und entfärbten, gallussaures Eisen enthaltende, Flüssigkeit ein

Alkali, so kömmt die schwarze Farbe wieder zum Vorschein, indem sich das gallussaure Eisen abscheidet. Nach Bergman, lösen die ätzenden Alkalien im Kochen das gallussaure Eisen auf, lassen es aber durch einen Zusatz von Säure wieder frei. Am besten erhält man das gallussaure Eisen, wenn man gallussaures, im Wasser gelöstes Kali in ein gelöstes Eisensalz schüttet. Doch läßt sich der Niederschlag, wegen seiner Zartheit, ebenfalls schwer aus der Flüssigkeit absondern.

§. 3227.

Man bedient sich der Galläpfeltinktur gewöhnlich zur Entdeckung des, in einer Flüssigkeit enthaltenen Eisens; allein man muß auch dabei wohl Acht haben, daß die Flüssigkeit keine freie Säure enthält. Anstatt der Galläpfeltinktur, ist das reine, gallussaure Kali mit weit mehr Sicherheit anzuwenden, und dieses zeigt schon eine höchst geringe Menge Eisen an, das sich in einer Flüssigkeit befindet, indem es eine purpurrothe, schwärzliche oder schwarze Farbe damit hervorbringt.

Auf die Entstehung des gallussauren Eisens gründet sich auch die Bereitung der Dinte, die durch ein Galläpfeldekokt und schwefelsaures Eisen hervorgebracht wird. Damit das schwarze Salz besser in der Flüssigkeit schwebend erhalten wird, so versetzt man diese gewöhnlich mit etwas arabischem Gummi oder Zucker. Man hat sehr mannichfaltige Vorschriften zur Bereitung einer guten Dinte gegeben, die wir hier nicht mittheilen können. — Viele derselben enthalten mancherlei unnütze Ingredienzen. Da der Niederschlag um so schwärzer ausfällt, jemehr das Eisen oxydirt ist, so schlägt van Mons vor: das schwefelsaure Eisen vorher bei dem Zugange der Luft zu kalziniren. In nachfolgenden Schriften kann man das Weitere nachlesen.

Will. Lewis von der Zubereitung der gemeinen Schreibedinte; im Zusammenh. der Künste Th. II. S. 105. Dissertation sur l'encre ordinaire à écrire, par *Ribaucourt*; in den *Annal. de chim.* T. XV. S. 113. übers. in von Crells chem. Annal. 1797. B. I. S. 524. ff. B. II. S. 41. ff. Bereitungsart einer sehr guten Dinte; in Trommsdorff's Journal d. Pharmac. B. VIII. St. 2. S. 155. aus dem Journ. de la Soc. des pharmac. T. I. S. 431. Die beste Art, die schwarze Dinte zu bereiten, von Descórmeux; in Trommsdorffs Journ. d. Pharmac. B. IX. St. 1. S. 157. ff. übers. aus den Annal. des Arts et Manufactures No. 7. an IX.

§. 3228.

Die Benzoesäure wirkt, nach meinen Versuchen, auf das metallische Eisen nur schwach, allein das oxydirte löset sich leicht auf. Die Auflösung besitzt einen süßlichen Geschmack, und giebt gelbliche Krystallen, die an der Luft verwittern bey der Wiederauflösung im Wasser Eisenoxyd absetzen und sich auch im Alkohol lösen. Die Lösung dieses benzoesauren Eisens (*Benzoate de fer.* Ferrum benzoicum) röthet die Lakmustinktur, und wird durch Alkalien und Erden zersetzt.

Trommsdorff a. a. O.

§. 3229.

Die Bernsteinsäure löset das metallische Eisen leicht, und mit vieler Lebhaftigkeit auf, die Auflösung ist wei

nig gefärbt, schmeckt sehr zusammenziehend, und setzt vieles Eisenoxyd ab. Das bernsteinsaure Eisen (*Succinate de fer.* Ferrum succinicum) giebt, nach Wenzel, kleine, braune, sternförmige Krystalle. Wenn man eine Eisenauflösung mit bernsteinsaurem Kali niederschlägt, so erhält man ein gesättigtes, bernsteinsaures Eisen, das eine braune Farbe besitzt und sich schwer im Wasser löset.

§. 3230.

Die Milchzuckersäure verbindet sich, nach Scheele, mit dem Eisenoxyde zu einem milchzuckersauren Eisen (*Sacholate de fer.* Ferrum sacholacticum), das sich im Wasser sehr schwer löset, sonst aber nicht weiter bekannt ist. — Die Ameisensäure greift, nach Arvidson, das metallische Eisen an, und löset es unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Die Auflösung setzt Eisenoxyd ab und giebt, wiewohl nur schwer, rothgelbe, zusammenziehende Krystalle, die sich im Alkohol kaum, leicht aber im Wasser lösen lassen, und ein ameisensaures Eisen (*Formiate de fer.* Ferrum formicicum) darstellen. Im Feuer wird dasselbe zersetzt, und die Alkalien und Erden scheiden daraus das Eisenoxyd ab.

§. 3231.

Nach Herrn von Crell, löset auch die Fettsäure das metallische Eisen auf, und diese Auflösung schießt zu

nadelförmigen, an der Luft zerfließenden Krystallen an. Sonst ist dieses fettsaure Eisen (*Sebate de fer.* Ferrum sebacicum) noch nicht weiter untersucht.

Von Crell in seinem chem. Journale. Th. II. S. 126.

§. 3232.

Die Blausäure wirkt nicht auf das metallische Eisen und scheint auch auf das reine Eisenoxyd keine Wirkung zu äussern. Wenn aber das Eisen sich in irgend einer Säure aufgelöst befindet, so wird es durch die blausauren Alkalien, als blausaures Eisen (*Prussiate de fer.* Ferrum borussicum) niedergeschlagen, wie wir schon oben gesehen haben (§. 427. 1476.). Ueber den Gehalt des Eisens in dem reinen blausauren Eisen, sind die Meinungen der Schriftsteller noch sehr getheilt. Bergman nimmt an: daß 100 Theile Eisen 590 Theile reines blausaures Eisen geben; Wiegleb nimmt in 100 Theilen desselben ohngefähr 46 Theile Eisen, Westrumb die Hälfte an. Der Grund dieser Verschiedenheit liegt aber wahrscheinlich in dem verschiedenen Grade der Oxydation, in welchem sich das Eisen mit der Blausäure verbunden befindet. Man kann, nach Proust's Versuchen, eigentlich zwei verschiedene blausaure Eisensalze unterscheiden, das weiße, blausaure Eisen, und das blaue, blausaure Eisen. Wenn man nähmlich in eine frischbereitete Auflösung des Eisens in Schwe-

felsäure, die das Eisen als höchst unvollkommenes Eisenoxyd enthält, eine Lösung des gesättigten, blausauren Kali tröpfelt, so fällt ein weißes, blausaures Eisen zu Boden, das aber durch die Berührung der Luft Sauerstoff anzieht, und dann zu blauen, blausauren Eisen wird. Dieses letztere ist also von dem erstern blos dadurch unterschieden, daß das Eisen in demselben sich im vollkommneren Zustande der Oxydation befindet. Enthält eine Säure das Eisen im vollkommenen Zustande der Oxydation aufgelöst, so entsteht daher auch allemal ein blaues, blausaures Eisen.

Auszug einer Abhandlung, die Untersuchung des preußischen Blau betreffend, vom Herrn Proust; in Trommsdorff's Journ. der Pharmacie. B. VI. St. 1. S. 226. ff. übersetzt aus den Annal. de chim. Tom. XXIII. S. 85 ff.

§. 3233.

Die Hydrothionsäure verwandelt die vollkommenen Eisenoxyde in unvollkommene, sonst aber zersetzt sie die Eisenauflösungen nicht, vielmehr löset das mit Hydrothionsäure geschwängerte Wasser das Eisen auf, und es läßt sich daraus weder durch reines Kali, noch blausaures Kali scheiden, wohl aber durch Gallussäure. Das hydrothionsaure Kali hingegen bringt in der Eisenauflösung gleich einen Niederschlag hervor, der eine mehr oder weniger schwarze Farbe besitzt, und ein hydrothionsaures Eisen (*Hydrothionate de fer*. Ferrum hydrothionicum) ist.

§. 3234.

Die Salzsäure wirkt sehr leicht auf das Eisen und löset es selbst im verdünnten Zustande mit vieler Heftigkeit auf, und entwickelt dabei eine große Menge Wasserstoffgas. Die völlig gesättigte Auflösung besitzt eine blaßgrüne Farbe, und setzt bald etwas Eisenoxyd ab. Durch gelinde Erwärmung scheidet sich noch mehr ab, und, zur Syrupsdicke abgedunstet, giebt sie keine regelmäßige Krystallen, sondern nur ein dickliches Magma. Setzt man hingegen etwas freye Säure hinzu, so erhält man bei dem Abrauchen schöne, rautenförmige, oder, nach Rouppe, regelmäßige, würfliche, smaragdgrüne Krystallen, welche salzsaures Eisen (*Muriate de fer.* Ferrum muriaticum) sind. Sie lösen sich leicht im Wasser, nicht aber im Alkohol, und enthalten das Eisen im unvollkommen oxydirten Zustande. An der Luft zerfließen diese Krystalle allmählich zu einer braunen Flüssigkeit, aus der sich viel vollkommenes Eisenoxyd niederschlägt, die grüne Farbe verschwindet und ändert sich in eine goldgelbe um, und der Geschmack wird schärfer und stechender. Nun läßt sich die Flüssigkeit nicht mehr krystallisiren, und läßt bei dem Abdampfen zur Trockne einen Theil Salzsäure fahren, die etwas Eisen mit sich verflüchtiget hat, und endlich steigt ein Sublimat auf, der an der Luft wieder schnell zerfließt, eine gelbe Flüssigkeit darstellt und, zum Unterschiede von dem grünen salzsauren Eisen, gelbes, salzsaures Eisen genannt werden kann.

Es befindet sich in diesem Salze das Eisen als vollkommenes Oxyd aufgelöst, es löst sich auch im Alkohol sehr leicht. Mit diesen beiden salzsauren Eisensalzen hat es ganz die Bewandniß, wie mit dem rothen und grünen schwefelsauren Eisen (§. 3192. 3194.) Wenn man die Krystalle des grünen, schwefelsauren Eisens gleich in einer Retorte der Sublimation unterwirft, so erfolgen dieselben Erscheinungen, und gegen das Ende der Arbeit sublimirt sich bisweilen unvollkommenes Eisenoxyd in sechsseitigen Blättern, die einen starken Glanz besitzen, und vom Magnet gezogen werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß hierbei das Eisenoxyd einen Theil seines Sauerstoffs an das andere Eisenoxyd abgiebt, und dadurch eine vollkommene Oxydation bewirkt. Das blausaure Kali schlägt aus dem rothen, salzsauren Eisen blaues, blausaures Eisen nieder.

§. 3235.

Setzt man zu der Auflösung des grünen, salzsauren Eisens Salpetersäure, so wird die Auflösung bald dunkel; erhitzt man sie, so entweicht Salpetergas, und die Mischung nimmt die rothbraune, oder, wenn sie verdünnt ist, eine goldgelbe Farbe an, und enthält dann das Eisen als vollkommenes Oxyd.

§. 3236.

Man kann das gelbe, salzsaure Eisen in flüssiger Gestalt leicht erhalten, wenn man vollkommenes Eisen-

oxyd mit Salzsäure digerirt. Auch das vollkommenste Eisenoxyd wird von dieser Säure leicht unvollkommen aufgelöst. Fourcroy will bemerkt haben, daß sich dabei etwas oxydirte Salzsäure entbindet. — Da die Salzsäure ein so vorzügliches Auflösungsmittel des Eisens ist, so bedient man sich ihrer mit Nutzen bei der Zerlegung eisenhaltiger Fossilien oder Erze.

§. 3237.

Eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure löset das Eisen sowohl im metallischen als oxydirten Zustande ebenfalls leicht auf; die Auflösung wird nicht so roth, als mit reiner Salpetersäure, und ist also eine Mischung von salpetersaurem und salzsauren Eisen anzusehen.

§. 3238.

Die Alkalien schlagen aus dem, mit metallischen Eisen bereiteten grünen, salzsauren Eisen, wenn es erst frisch bereitet worden, ein dunkel gefärbtes Eisenoxyd nieder, das aber sehr bald an der Luft rothgelb anläuft; eine salzsaure Eisenauflösung, die schon einige Zeit bereitet worden ist, giebt mit den Alkalien immer gleich einen rothgelben Niederschlag. Das ätzende Ammoniak bringt hingegen in jeder salzsauren Eisenauflösung einen dunkeln Niederschlag hervor, der ein sehr unvollkommenes Eisenoxyd ist, weil das Ammoniak zum Theil zerlegt wird,

und dem Eisenoxyde einen Theil seines Sauerstoffs entzieht.

§. 3239.

Schwefelsaures Eisen und salzsaures Natrum zersetzen einander in der Frostkälte, und es entsteht schwefelsaures Natrum, und salzsaures Eisen. Glühet man diese beiden Salze im gehörigen Verhältnisse zusammen, und löst sie im Wasser, so entsteht, auch ohne Frostkälte, schwefelsaures Natrum. — Eben so giebt rothes, schwefelsaures Eisen mit salzsaurer Talkerde schwefelsaure Talkerde und salzsaures Eisen. Sonst ist die Schwefelsäure dem Eisen überhaupt näher verwandt, als die Salzsäure, denn tröpfelt man Schwefelsäure in grünes, salzsaures Eisen, und setzt eine gehörige Menge wasserfreien Alkohol hinzu, so schlägt sich grünes, schwefelsaures Eisen nieder. — Auch die Sauerkleesäure und die Weinsteinsäure zersetzen das salzsaure Eisen.

§. 3240.

Die Flußsäure löset sowohl das metallische, als auch das oxydirte Eisen auf, und bei der Auflösung des erstern entwickelt sich Wasserstoffgas; indessen läßt sich die Säure nicht ganz sättigen, sondern prädominirt immer, und unter dem Kochen scheidet sich viel Eisenoxyd ab. Das flußsaure Eisen (*Fluate de fer.* Ferrum fluoricum) läßt sich nicht krystallisiren,

giebt im Feuer die Säure von sich und hinterläßt vollkommenes Eisenoxyd. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure scheiden die Flußsäure von dem Eisen ab, und Alkalien und Erden zersetzen dieses Salz ebenfalls.

§. 3241.

Die Boraxsäure verbindet sich mit dem Eisen auf nassem Wege nur bei anhaltendem Kochen. Die Auflösung besitzt eine gelbe Farbe, und es scheidet sich daraus bei dem Stehen etwas Eisenoxyd ab, durch das Abrauchen giebt sie büschelförmige, am Rande etwas gelbliche Krystallen. Dieses boraxsaure Eisen läßt sich am vollkommensten erhalten, wenn man salzsaures Eisen mit einer gesättigten Lösung des boraxsauren Kali oder Natrum versetzt. Die Alkalien und Erden zersetzen das boraxsaure Eisen.

§. 3242.

Man hat bis jetzt folgende Verwandtschaftstafel für das Eisenoxyd aufgestellt: Gallussäure, Sauerkleesäure, Weinsteinsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Flußsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Essigsäure, Boraxsäure, Blausäure, Kohlenstoffsäure.

Eisen und einige andere Körper.

§. 3243.

Eine Verbindung des Eisens mit dem Stickstoffe, oder dem Wasserstoffe ist zur Zeit noch nicht bekannt, mit dem Kohlenstoffe verbindet es sich und giebt den Stahl, wie wir weiter oben schon gesehen haben (§. 3182.)

§. 3244.

Die Alkalien scheinen weder auf trocknem noch auf nassem Wege auf das metallische Eisen zu wirken; indessen ist es doch sonderbar, daß sie die Zerlegung des Wassers befördern, wenn sie im recht ätzenden Zustande mit dem metallischen Eisen in Berührung sind, denn es entweicht Wasserstoffgas, und das Metall verwandelt sich in Eisenoxyd. Von diesem Eisenoxyde löset sich nun aber etwas, jedoch nur eine sehr geringe Menge in den ätzenden Alkalien auf, das sich allmählig, wenn man sie der Einwirkung der Luft aussetzt, als vollkommenes Eisenoxyd daraus wieder abscheidet. Daß sich die kohlenstoffsauren Alkalien mit dem Eisenoxyde verbinden, ist schon weiter oben (§. 3210.) erzählt worden.

§. 3245.

Sehr merkwürdig ist aber die Wirkung der ätzenden Alkalien auf die vollkommenen Eisenoxyde. Uebergießt man vollkommenes Eisenoxyd mit einer konzen-

trirten Lösung von ätzendem Kali oder Natrum, und setzt das Gemenge einer gelinden Wärme aus, so geht das Eisenoxyd bald in den Zustand des unvollkommenen Eisenoxydes zurück. Dasselbe erfolgt, wenn man ätzenden Kalk, Baryt, oder Strontian anwendet. Die ätzenden Alkalien nehmen also einen Theil Sauerstoff aus dem Eisenoxyde in sich, und erleiden dadurch wahrscheinlich eine Zerlegung. Diese merkwürdige Erscheinung kann uns vielleicht bald näher mit der Mischung der fixen Alkalien bekannt machen.

§. 3246.

Wenn man ein konzentrirtes, wäßriges, ätzendes Ammoniak mit vollkommenem Eisenoxyde in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so verwandelt sich dieses ebenfalls in unvollkommenes Oxyd, und nimmt eine schwarze Farbe an, und dabei entwickelt sich Stickstoffgas. Stellt man den Versuch mit einer etwas beträchtlichen Menge an, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen. Ein Theil des Ammoniaks wird bei diesem Processe zerlegt, der Wasserstoff tritt mit dem Sauerstoffe des Oxyds in Verbindung und der andere Bestandtheil desselben, der Stickstoff, entweicht als Gas.

§. 3247.

Die Erden gehen mit dem metallischen Eisen keine Verbindung ein, allein mit dem Eisenoxyde lassen sie sich auf trocknem Wege zusammenschmelzen, und geben damit rothe, braune, dunkelbraune, dunkelgrüne und

oft schwarze Gläser. Die Farbe des Glases fällt nach der Verschiedenheit der Oxydation des Eisens, nach der Menge desselben, so wie nach der Verschiedenheit der Erden, der Stärke und Dauer des Schmelzens u. s. w. verschieden aus. Ein kleiner Theil Schwefel macht oft die Farbe dieser eisenhaltigen Gläser blau. Die Eisenoxyde befördern den Fluß der Erden sehr.

§. 3248.

Die fetten Oele greifen das metallische Eisen keinesweges an, im Gegentheil schützen sie es vielmehr vor der Wirkung der feuchten Luft, und verhindern das Rosten. Wenn sie aber alt und ranzig sind, dann greifen sie es an wegen der Säure, die sie in diesem Zustande besitzen.

§. 3249.

Der Alkohol löset weder das reine metallische Eisen auf, noch wirkt er auf die Eisenoxyde. Auch der Aether löset keins von beiden auf, nimmt aber doch das Eisen aus seiner Auflösung in Salzsäure in sich und bildet damit den eisenhaltigen Aether, der aber nicht blos aus Eisenoxyd und Aether besteht, sondern auch noch einen Theil Salzsäure in seiner Mischung hat. Man bereitet dieses Präparat am leichtesten auf folgende Art: man löse in mäßigstarker Salzsäure so viel vollkommenes Eisenoxyd auf, als sich nur in starker Digestionswärme darinne auflösen läßt, und ziehe in einer Retorte die Auflösung so weit ab, daß eine dickliche

Flüssigkeit zurückbleibt. Diese filtrire man nach dem Erkalten, um das Oxyd abzusondern, was sich daraus niedergeschlagen hat. Man schütte nun zu einem Theile dieser Flüssigkeit zwei Theile des besten Schwefeläthers in einem verstopften Glase, schüttle alles gut um und lasse es stehen, worauf der Aether als eine schöne goldgelbe Flüssigkeit aufschwimmt, die man absondert und die nun den eisenhaltigen Aether darstellt. Wird dieser Aether mit doppelt so viel Alkohol verdünnt, so stellt er dann die sogenannte versüßte, eisenhaltige Schwefelsäure oder Bestucheffsche Nerventinktur dar. Diese Flüssigkeit, so wie der eisenhaltige Aether, besitzt die Eigenschaft, sich im Sonnenscheine in wohl verstopften Gläsern ganz zu entfärben und im Schatten ihre gelbe Farbe wieder zu erhalten. Die ausgebleichte, weiße Tinktur giebt mit dem Kali einen gelblichgrünen Niederschlag, da hingegen die dunkelgelbe, nicht ausgebleichte Tinktur einen dunkelgelben Niederschlag giebt. Die Sonne scheint also eine Desoxydation des in dieser Flüssigkeit befindlichen Eisenoxydes zu bewirken.

Der eisenhaltige, mit Alkohol verdünnte Aether machte vor mehrern Jahren unter dem Namen: Lamottische Goldtropfen oder Bestucheffsche Nerventinktur grosses Aufsehen. Der Erfinder, Bestuchew, verkaufte sie als ein Arzneimittel in enorm hohem Preise, und die verstorbene Kaiserin von Rußland kaufte das Geheimniß für 3000 Rubel, worauf es dann in Deutschland bekannt wurde. Die erste Bereitungsart war sehr umständlich, und das Produkt eigentlich nichts anders, als salzsaures Eisen, in Alkohol

gelöst. Klaproth gab nachher eine verbesserte Vorschrift, welche mit der oben angeführten ein gleiches Produkt giebt, er läßt aber metallisches Eisen in Salzsäure auflösen und die eingedickte Auflösung sublimiren, worauf er nur das erhaltene Sublimat anwendet. In folgenden Schriften findet man diesen Gegenstand ausführlich abgehandelt.

M. H. Klaproth's Geschichte der Bestucheffschen Nerventinktur und Lamottschen Goldtropfen, nebst chemischem Versuch einer bessern Bereitungsart derselben; in Sellens neuen Beiträg. zur Natur- und Arzneiwissenschaft. Berlin 1782. Th. I. S. 137 ff. Ebenderselbe in von Crells chem. Annal 1786. B. I. S. 335. Bereitungsarten der Bestucheffschen Nerventinktur, von Hrn. Krüger; in Trommsdorffs Journ. d. Pharm. B. IX. St. 1. S. 60 ff.

§. 3250.

Das Eisen zersetzt mehrere metallische Salze, aber doch nur in einer hohen Temperatur, einige Salze ausgenommen, welche Ammoniak zur Basis haben, die auch schon auf nassem Wege von dem Eisen zerlegt werden. Die schwefelsauren Salze werden in einer hohen Temperatur von dem Eisen zerlegt, indem dieses den Sauerstoff aus der Schwefelsäure anzieht und den Schwefel frei macht. Fourcroy ließ einen Theil schwefelsaures Kali mit zwei Theilen Eisenfeile eine Stunde lang in einem Tiegel roth glühen und erhielt eine körnige Schlacke, die aufgeblähet war und eine dunkelgrüne Oberfläche hatte. Ein Theil derselben

löste

löste sich im Wasser und verhielt sich wie ein hydrothionsaures Schwefelkali, das etwas Eisen aufgelöst enthielt und daher eine sehr dunkelgrüne Farbe besaß. Der übrige Theil, den das kochende Wasser zurückließ, war Schwefeleisen.

Fourcroy über die Zerlegung des vitriolisirten Weinsteins, vermittelst metallischer Substanzen; in seinen Versuchen und Beobacht. S. 210.

§. 3251.

Die salpetersauren Salze detoniren im Feuer mit dem metallischen Eisen und verwandeln es in vollkommenes Eisenoxyd. Trägt man in geschmolzenes, salpetersaures Kali allmählig Eisenfeilspäne, so entsteht ein sehr lebhaftes Verpuffen mit vielem glänzenden Funkensprühen. Die rückständige Masse giebt, mit Wasser ausgelaugt, ein vollkommenes Eisenoxyd, das in den Säuren, die Salzsäure ausgenommen, sehr unauflöslich ist.

§. 3252.

Die phosphorsauren und boraxsauren Salze wirken auf das metallische Eisen nicht; — mit einer geringen Menge Eisenoxyde aber schmelzen sie und geben glasähnliche, gefärbte Massen. Die flußsauren Salze wirken auf das metallische Eisen nicht.

§. 3253.

Einige salzsaure Salze werden durch das Eisen zerlegt. Scheele tauchte ein Eisenblech in eine Lösung des salzsauren Natrums, so, daß ein Theil des Eisens über die Flüssigkeit hervorstand; an diesem trocknen Theile setzte sich allmählig Natrum an. Das salzsaure Ammoniak hingegen wird von dem metallischen Eisen schon ohne den Zutritt der Luft zersetzt, sowohl auf nassem, als auf trocknem Wege, das Ammoniak entbindet sich und der Rückstand ist salzsaures Eisen, wenn man eine gehörige Menge Eisen angewendet hat. Nimmt man hingegen nur wenig Eisen, z. B. einen Theil auf sechszehn Theile salzsaures Ammoniak, so wird nur ein kleiner Theil salzsaures Ammoniak zerlegt, das übrige sublimirt sich und wird von dem mit aufgestiegenen, salzsauren Eisen schön dunkelgelb gefärbt; es stellt ein eisenhaltiges, salzsaures Ammoniak dar; der freigewordene Ammoniak verflüchtiget sich. Der Rückstand enthält noch salzsaures Eisen, das an der Luft zerfließt und sich dann zur Bereitung des eisenhaltigen Aethers anwenden läßt.

Das eisenhaltige, salzsaure Ammoniak wird als Arzneimittel angewendet und man bereitet es am vortheilhaftesten, wenn man einen Theil metallisches Eisen in einer Mischung von zwei Theilen Salzsäure und einem Theil Salpetersäure abraucht, die Auflösung zur Trockne abraucht, dann mit zwölf Theilen trocknem salzsauren Ammoniak gut untereinander reibt und aus einer weithalsigen Retorte sublimirt.

§. 3254.

Die Eisenoxyde zersetzen das salzsaure Ammoniak noch schneller, und wenn man beide trocken zusammenreibt, so bemerkt man schon den Ammoniakgeruch. — Das eisenhaltige, salzsaure Ammoniak löset sich im Wasser und im Alkohol ziemlich leicht.

§. 3255.

Das oxydirt salzsaure Kali äußert auf das metallische Eisen eine noch stärkere Wirkung, als das salpetersaure Kali; ein Gemenge von zwei Theilen dieses Salzes und einem Theile feingepulverten Eisen entzündet sich unter dem Hammer auf dem Ambos mit einem lebhaften Knalle.

§. 3256.

Zum Schwefel besitzt das Eisen eine sehr große Verwandtschaft. Mengt man Schwefel mit Eisen zusammen und setzt so viel Wasser hinzu, daß daraus ein Teig entsteht, so erhitzt sich dieser, stößt den Geruch von Hydrothionsäure aus und in größern Massen entzündet sich das Gemenge, wie wir schon oben bemerkt haben (§. 835. 838). Bleibt diese Masse lange genug der Luft ausgesetzt, so verwandelt sie sich endlich in Schwefeleisen.

§. 3257.

Auf trocknem Wege schmelzt der Schwefel mit dem Eisen leicht zusammen und bildet ein Schwefeleisen (*Sulfure de fer.* Ferrum sulphuratum). Das Eisen wird durch den Schwefel sehr leichtflüssig gemacht. Wenn man daher an eine Stange weißglühendes Eisen Schwefel bringt, so schmelzen beide und fliessen in brennenden Tropfen herab, die, unter Wasser aufgefangen, eine strahlige, glänzende, spröde Masse darstellen. Auch die Schwefelalkalien lösen das Eisen im Flusse auf. Löset man die geschmolzene Masse in Wasser, so giebt sie eine Flüssigkeit von sehr dunkelgrüner, beinahe schwarzer Farbe, aus der die Säuren ein Schwefeleisen niederschlagen. — Man erhält dieses Schwefeleisen auch, wenn man in eine Auflösung von einem Eisensalze eine Lösung von hydrothionsaurem Schwefelkali bringt.

§. 3258.

Nach den Versuchen des Bürgers Guyton giebt es auch ein blaues Schwefeleisen, und dieses ist der färbende Stoff des Lasursteins und vielleicht mehrerer andern Steine. Ich habe dieses blaue Schwefeleisen zuerst zufälligerweise bemerkt, als ich die Versuche der holländischen Chemiker, über die Entzündung der Schwefelmetalle, wiederholte. — Einige vor kurzem angestellte Versuche haben mir gezeigt, daß der Schwe-

fel in verschlossenen Gefäßen einen Theil Eisen verflüchtiget.

Guyton in den Annal. de chim. T. XXXIV. S. 3. übers. in von Crells chem. Annal. 1801. B. I. S. 467 ff. Trommsdorff in seinem Journ. d. Pharmac. B. II. St. 2. S. 109.

§. 3259.

Setzt man in Salpetergas Eisenfeilspäne, die mit Wasser angefeuchtet sind, so verwandeln sie dasselbe in oxydirtes Stickstoffgas, welches allmählig vom Wasser vertheilt wird. Endlich bleibt das Stickstoffgas übrig, womit das Salpetergas verunreiniget war.

§. 3260.

Der Phosphor verbindet sich leicht mit dem metallischen Eisen, und das kaltbrüchige Eisen erhält eben seine Eigenschaften von dem darinne befindlichen Phosphor (§. 3187). Man kann das Phosphoreisen (*Phosphure de fer.* Ferrum phosphoratum) auf verschiedene Art erhalten. Pelletier schmolz gleiche Theile Eisenfeilspäne und glasartige Phosphorsäure mit dem zwölften Theile Kohlenpulver, und erhielt Phosphoreisen, welches sehr spröde war, ein streifiges und körniges Gewebe hatte, auf dem Bruche weiß war, vom Magnete gezogen wurde und zum Theil in rautenförmigen Prismen krystallisirt war. Sonst kann man

auch ein Phosphoreisen erhalten, wenn man Eisenfeile und glasartige Phosphorsäure ohne Kohle zusammen schmilzt, oder auch, wenn man auf glühendes Eisen Phosphor wirft, wodurch das Eisen schnell in Fluß kommt und sich mit dem Phosphor verbindet.

Eisen und andere Metalle.

§. 3261.

Gold und Eisen verbinden sich im Flusse sehr genau miteinander, und da das Gold leicht schmelzt, so bedienet man sich desselben auch zum Löthen des Eisens. Nach Gellert ist die Verbindung dichter, oder besitzt ein größeres, specifisches Gewicht, als die Rechnung angiebt. Das Gemisch besitzt eine größere Härte, als die beiden Metalle einzeln genommen, aber die Geschmeidigkeit ist auch geringer. Gleiche Theile Gold und Eisen gaben eine graue Masse, vier Theile Eisen und ein Theil Gold hingegen ein silberglänzendes Gemisch. Nach Rinnman gaben sechs Theile Gold und ein Theil Stahl auch ein ziemlich weißes Metall, welches sich kalt zu dünnen Blechen schlagen läßt, ohne zu zerbersten. In gelinder Hitze läuft es mit allen Farben an, wie der Stahl, in stärkerer Hitze aber setzt es Grünspan ab. Durch mehrmaliges Schmelzen mit boraxsaurem Natrum kann man das Eisen endlich vom Golde wieder abscheiden.

§. 3262.

Wenn vieles Eisen mit wenig Golde verbunden ist, so läßt sich die Abscheidung des Goldes gut mit Schwefel bewerkstelligen, weil dieser dem Eisen, nicht aber dem Golde verwandt ist. Nach Scheffer erleichtert ein Zusatz vom halbverglasten Bleioxyde (Bleiglätte) diese Scheidung sehr. Man schmilzt zuerst gleiche Theile Bleiglätte und Schwefel untereinander und trägt nun von diesem Schwefelblei allmählig etwas auf das eisenhaltige Gold, etwa bis zum doppelten Gewichte des Metallgemisches, setzt dann Kohlenstaub hinzu, rührt die schmelzende Mischung gut um und gießt sie in einen Gießpuckel. Der Schwefel verbindet sich hierbei mit dem Eisen und bildet Schwefeleisen, das als Schlacke aufschwimmt, das Blei aber tritt mit dem Golde zusammen und kann durch das Abtreiben wieder vom Golde getrennt werden. Auch durch Schwefelspießglanz läßt sich eine ähnliche Scheidung vornehmen, wie wir in der Folge sehen werden. Auch durch salpetersaures Kali läßt sich das Gold von dem Eisen trennen, wobei aber viel Gold mit fortgerissen und zerstreuet wird, wenn der Eisengehalt in der Mischung viel beträgt.

§. 3263.

Das Eisen scheidet das Gold aus seiner Auflösung in oxydirter Salzsäure oder salpetrigtsaurer Salzsäure in metallischer Gestalt ab. Man verdünnt zu dem Ende

die Goldauflösung mit destillirtem Wasser und legt reine Eisenbleche hinein, sammelt den Niederschlag, digerirt ihn mit etwas Salzsäure, wäscht ihn mit Wasser aus und schmilzt ihn im Feuer mit boraxsaurem Natrum zusammen. — Auch die Lösung des frisch bereiteten schwefelsauren Eisens schlägt aus der Goldauflösung das Gold metallisch nieder; es erscheint zwar als ein feiner, brauner Staub, der aber nach dem Abtrocknen durch den Pollirstahl sogleich den metallischen Glanz zeigt und sich mit dem Quecksilber amalgamiren läßt. Das in dem grünen, schwefelsauren Eisen befindliche, unvollkommene Eisenoxyd nimmt den Sauerstoff des Goldoxydes in sich, wodurch sich das Gold metallisch absondert. Das entstandene vollkommene Eisenoxyd müßte zum Theil auch niederfallen, wenn es nicht durch die freigewordene Säure der Goldauflösung mit aufgelöst erhalten würde.

§. 3264.

Das Gold läßt sich vom Eisen durch Salpetersäure befreien, aber die Scheidung geht doch nur sehr unvollständig von Statten, weil ein Theil des Eisens durch das Gold gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird. Besser ist es daher, man löst das eisenhaltige Gold in salpetrigtsaurer Salzsäure auf und schlägt das Gold durch metallisches Eisen nieder.

§. 3265.

Die Platina und das reine Stabeisen lassen sich miteinander nicht zusammenschmelzen, weil beide fast unschmelzbar sind; allein Roheisen und Platina fließen zusammen, jedoch nur bei einem sehr heftigen Feuer. In dem Verhältniß, wie 4 : 3, giebt das Roheisen mit der Platina ein Gemisch, das sehr hart ist, von der Feile kaum angegriffen wird, eine dunkle Farbe besitzt und so zähe ist, daß es unter großen Schmiedehämmern zwar Eindrücke annimmt, aber nicht zerbricht. Rothglühend hingegen ist es spröde. Der Bruch ist körnig, matt und ohne Glanz.

§. 3266.

Die eisenhaltige Platina läßt sich auf die oben angegebene Art (§. 2559.) zerlegen; man löset sie in salpetrigtsaurer Salzsäure auf und scheidet die Platina durch salzsaures Ammoniak. Richter bewirkt eine Scheidung, indem er in die Auflösung eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali bringt, wo durch doppelte Wahlverwandtschaft ein schwefelsaures Platinasalz entsteht, das sich abscheidet.

Scheidung der Platina vom Eisen; in Richters neuern Gegenständen über die Chem. St. I. S. 26 ff.

§. 3267.

Das metallische Eisen sondert zwar die Platina aus ihrer verdünnten Auflösung in salpetrigtsaurer Salz-

säure als ein schwarzbraunes Pulver ab, allein der Niederschlag ist auch eisenhaltig. Grünes, schwefelsaures Eisen schlägt die Platina nicht metallisch nieder, und man kann sich daher desselben bedienen, um Gold und Platina auf nassem Wege von einander zu scheiden.

§. 3268.

Mit dem Silber verbindet sich das Eisen sehr leicht, und wenig Eisen kann mit dem Silber verbunden seyn, ohne daß es dessen Farbe und Geschmeidigkeit beträchtlich ändert. Nach Rinnman war ein Gemisch von 14 Theilen reinem Silber und 2,5 Eisen, so weich, wie 13löthiges Silber, besaß eine silberweiße Farbe, ließ sich zu dünnen Blechen schlagen, die mehr Elastizität, wie das reine Silber, besaßen, setzte in der Hitze keinen Glühspan ab und wurde etwas vom Magnet gezogen. Eine Mischung von 4 Theilen Silber und 3 Theilen Roheisen war auch weich und weiß, wurde aber noch stärker vom Magnete gezogen.

§. 3269.

Silber und Eisen lassen auf nassem Wege sich leicht wieder von einander scheiden, indem man das Gemisch in reiner Salpetersäure auflöst und das Silber durch Salzsäure, als salzsaures Silber, oder durch Kupfer, als metallisches Silber, abscheidet. Auf trocknem Wege scheidet sich das Eisen vom Silber, wenn es nicht in zu großer Menge damit verbunden ist, indem man das

Gemisch zu wiederholtenmahlen mit salpetersaurem Kali oder boraxsaurem Natrum schmilzt, oder auch durch Schwefelkali. Durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure wird das Eisen auch angegriffen, und wenn nachher die Säure durch starke Hitze vertrieben und der Rückstand mit zwei Theilen verglastem Bleioxyde und sechszehn Theilen metallischem Blei auf der Kapelle abgetrieben wird, so bleibt das Silber ebenfalls rein zurück.

§. 3270.

Das Eisen scheidet das Silber aus der Salpetersäure und Schwefelsäure und wahrscheinlich den andern Säuren metallisch ab; indessen ereignen sich dabei verschiedene Erscheinungen. So bemerkt z. B. J. Keir: daß der Niederschlag des Silbers aus der Salpetersäure durch das Eisen nur dann erfolgt, wenn die Auflösung nicht gesättiget ist, oder wenn noch salpetrigte Säure hinzugesetzt wird. Reiner erfolgt der Niederschlag aus der Auflösung des Silbers in Schwefelsäure. — Das grüne, schwefelsaure Eisen schlägt das Silber ebenfalls metallisch nieder, es fällt aber sehr leicht etwas Eisenoxyd mit zu Boden, das den Präcipitat verunreiniget.

Bergman Opusc. Vol. III. S. 141. Versuche und Beobacht. über die Auflösbarkeit der Metalle in Säuren; von Hrn. J. Keir Esq. in von Crells chemischen Annalen. 1793. B. I. S. 77 ff.

§. 3271.

Auch aus dem salzsauren Silber scheidet das Eisen das Silber ab, doch muß man den trocknen Weg zu Hülfe nehmen, weil dieses Salz sich kaum im Wasser löst. Man bedienet sich, nach Rinnman, am besten zu dieser Abscheidung des vollkommenen Eisenoxydes und verfährt auf folgende Art: man vermengt das trockne, salzsaure Silber mit etwas mehr als seinem gleichen Gewichte vollkommenen Eisenoxyde, schüttet das Gemenge in einen Tiegel, der mit einem glasigen Ueberzuge versehen ist, läßt es erst gelinde glühen, erhitzt es dann stärker, und nachdem es mit einem Gemenge aus gleichen Theilen boraxsaurem Natrum und reinem Glase bedeckt ist, schmilzt man alles zusammen. Man findet nach dem Erkalten das reine Silber unter der Glasschlacke, und wenn man das Hineinfallen des Kohlenpulvers sorgfältig verhindert, so hat man keine Verunreinigung des Silbers mit Eisen zu befürchten, weil das metallische Silber mit dem Eisenoxyde keine Verbindung eingeht. — Leichter geht indessen doch die Zerlegung des salzsauren Silbers auf die oben (§. 2636.) angezeigte Art von Statten.

§. 3272.

Der Schwefel ist dem Eisen zwar auch näher verwandt, als dem Silber, aber deshalb doch nicht zur Scheidung des Silbers vom Eisen zu empfehlen, weil nicht leicht eine vollkommene Trennung statt findet,

sondern immer noch etwas Eisen bei dem Silber zurückbleibt.

§. 3273.

Das Quecksilber geht mit dem Eisen keine Verbindung ein. Man hat zwar durch den Zusatz anderer Metalle, z. B. Kupfer, Gold, Silber oder Zink, die mit dem Eisen und dem Quecksilber verwandt sind, ein Eisenamalgama darzustellen gesucht, allein die Verbindung war doch immer nur scheinbar, oder wenigstens kein reines Eisenamalgama zu nennen. So erhält man, nach Hrn. Vogel, ein Amalgama, wenn man erst einen Theil Zink mit drei Theilen Quecksilber verbindet und hierzu sechs Theile schwefelsaures Eisen und Wasser setzt. Es entsteht ein Amalgama, das aber zinkhaltig ist. — Das Eisen läßt sich daher auch nicht mit Hülfe des Gold- oder Silberamalgama im Feuer vergolden oder versilbern, wenn man nicht vorher seine Oberfläche mit Kupfer überzieht.

Vogel in von Crells chem. Annal. 1789. B. II. S. 309.

§. 3274.

Aus den Auflösungen des Quecksilbers in Säuren scheidet das Eisen das Quecksilber metallisch ab, selbst aus dem ätzenden, salzsauren Quecksilber. — Tröpfelt man in eine Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure eine Lösung vom grünen, schwefelsauren Eisen, so scheidet sich das Quecksilber ebenfalls metallisch ab.

§. 3275.

Der Schwefel ist dem Quecksilber nicht so nahe verwandt, als dem Eisen; wenn man daher Zinnober mit Eisenfeile destillirt, so erhält man metallisches Quecksilber und im Rückstande bleibt Schwefeleisen.

§. 3276.

Eisen und Blei lassen sich im Fluße nicht zusammenschmelzen; allein das Eisenoxyd wird von dem verglasten Bleioxyde auf trocknem Wege doch aufgelöst. Eisenhaltiges Gold oder Silber lassen sich daher auf der Kapelle nur abtreiben, wenn man vorher das Eisen durch Säuren oxydirt hat. — Aus den Auflösungen in Säuren schlägt aber das Eisen das Blei nieder, auch scheidet es im Fluße den Schwefel vom Bleie ab.

§. 3277.

Mit dem Wißmuthe geht das Eisen auch keine, oder nur eine sehr unvollständige Verbindung ein, denn in der Hitze, wobei das Eisen fließt, verflüchtiget sich der Wißmuth. — Die Auflösungen des Wißmuths in Säuren aber werden durch das Eisen niedergeschlagen, auch wird der Schwefelwißmuth durch das metallische Eisen im Flusse zersetzt.

§. 3278.

Der Nickel hat unter allen Metallen die größte Verwandtschaft mit dem Eisen und läßt sich, wie wir schon

oben gesehen haben, kaum von demselben trennen. Die Geschmeidigkeit des Eisens wird durch die Verbindung mit dem Nickel nicht verringert. Aus den Nickelsalzen scheidet das metallische Eisen den Nickel nur unvollkommen und nicht ganz metallisch ab. — Zu dem Schwefel besitzt zwar das Eisen eine größere Affinität, als zu dem Nickel, allein man kann dadurch beide Metalle doch nicht rein von einander scheiden.

§. 3279.

Das Kupfer läßt sich mit dem Eisen ebenfalls auch verbinden, weil aber beide Metalle erst in hohen Graden der Hitze fließen, so ist es durchaus nothwendig, daß man die Oxydation durch einen Zusatz von kohligen Substanzen zu verbinden sucht. Rinnman hat die mehrsten Versuche über diese Verbindung angestellt. Er erhielt durch Verbindung von 32 Theilen Roheisen und einen Theil Kupfer ein sehr hartes und ziemlich zähes Gemische, das auf dem Bruche weißgelb war. Acht Theile Kupfer und ein Theil Roheisen gaben eine ziemlich geschmeidige Metallversetzung, die die Farbe des Kupfers besaß, aber härter war und vom Magnet gezogen wurde. Zwanzig Theile Kupfer und ein Theil Roheisen gaben eine ähnliche Verbindung von völliger Geschmeidigkeit, etwas bleicher Farbe, beträchtlicher Härte und Zähigkeit. Aber auf diese Verbindung wirkte der Magnet nicht. Wenn das Kupfer nur sehr wenig Eisen enthält, so läßt sich dieses wieder ziemlich

vollkommen davon abscheiden, wenn man es bei dem Zugange der Luft schmilzt und etwas boraxsaures Natrum hinzusetzt. Das Eisen oxydirt sich früher, als das Kupfer und verglaset sich mit dem Boraxsalze.

§. 3280.

Das Kupfer wird aus allen Säuren durch das Eisen in metallischer Gestalt niedergeschlagen. Marggrafs Erfahrungen scheinen damit im Widerspruche zu stehen. Als dieser Chemiker nähmlich reines, schwefelsaures Eisen mit Wasser in einem kupfernen Kessel sieden ließ, so schlug sich Eisenoxyd nieder und die Flüssigkeit war kupferhaltig. Diese Anomalie läßt sich aber leicht erklären: das unvollkommene Eisenoxyd des grünen, schwefelsauren Eisens zieht den Sauerstoff aus der Luft an und fällt daher zum Theil als vollkommenes Eisenoxyd nieder, die dadurch freigewordene Schwefelsäure aber wirkt nun auf das Kupfer und löset davon etwas auf. Wenn man eine Lösung des frisch bereiteten, grünen, schwefelsauren Eisens in einem Glase, das völlig damit angefüllt und gut verstopft wird, über Kupferspänen stehen läßt, so bleibt die Eisensolution völlig kupferfrei und es scheidet sich kein Eisenoxyd ab.
Marggrafs chym. Schrift. Th. I. S. 255.

§. 3281.

Der Schwefel ist dem Eisen ebenfalls näher verwandt, als dem Kupfer, und schwefelhaltiges Kupfer

läßt

läßt sich daher durch Eisen scheiden, wiewohl etwas schwer. Auch das Schwefelkali ist dem Eisen näher, als dem Kupfer verwandt.

§. 3282.

Arsenik und Eisen lassen sich miteinander verbinden, und der Arsenik hängt dem Eisen sehr fest an und läßt sich nur durch wiederholtes Glühen mit einem Zusatz von Kohlenstaub davon trennen; auch verflüchtiget er dann etwas Eisen. Wenn nur wenig Arsenik mit dem Eisen verbunden ist, so wird das Eisen dadurch nur etwas härter und spröder; ist hingegen viel Arsenik mit dem Eisen verbunden, so wird das geschmeidige Eisen nicht nur beträchtlich hart und spröde dadurch, sondern es verliehrt auch seinen Magnetismus. Man kann entweder den metallischen Arsenik, oder auch die arsenigte Säure zur Verbindung mit dem Eisen anwenden; letztere verliehrt dabei freilich ihren Sauerstoff und verbindet sich ebenfalls als Metall mit dem Eisen. — Das Eisen scheidet den Arsenik aus seinen Auflösungen in Säuren, jedoch nicht vollkommen metallisch ab; auch besitzt es mehr Verwandtschaft zu dem Schwefel, als der Arsenik.

K o b a l t.

§. 3283.

Der **Kobalt** (*Cobalt.* Cobaltum) ist erst von **Brandt** (1735) als ein eignes Metall bekannt gemacht

worden. Es kömmt gewöhnlich in Verbindung mit andern Metallen, vorzüglich mit Arsenik, Eisen und Nickel vor, von welchen es auch schwer zu reinigen ist. Da das von verschiedenen Chemikern untersuchte Kobalt bald mehr, bald weniger rein gewesen ist, so läßt sich sehr leicht das Widersprechende in ihren angestellten Versuchen erklären. Wir werden hier zuerst die Eigenschaften des chemisch reinen Kobalts, so weit solche bekannt sind, durchgehen, und zuletzt die Darstellung eines solchen reinen Metalles lehren.

In der Natur findet sich der Kobalt: 1) gediegen, als grauer Speißekobalt (Kobalt, Eisen, Arsenik); 2) oxydirt, als schwarzer Erdkobalt (Kobaltoxyd, Arsenikoxyd, Eisenoxyd), brauner Erdkobalt, gelber Erdkobalt; 3) vererzt, als Glanzkobalt (Kobalt, Arsenik, Eisen, Schwefel), rother Erdkobalt (Arseniksäure, Kobaltoxyd) u. s. w. s. *Karstens* mineralogische Tafeln §. 54 - 55.

§. 3284.

Ein vollkommen reiner Kobalt ist bleifarben und im Bruche grobkörnig, zugleich zeigt er auf der Oberfläche ein sehr schönes krystallinisches Gefüge, welches in dünnen Nadeln besteht, die sich in verschiedener Richtung durchkreuzen. Es besitzt einige Dehnbarkeit, und das specifische Gewicht desselben gegen destillirtes Wasser ist, nach Lampadius, wie 8,70, nach Tassaert aber nur 8,53.

Beschreibung des reinen Kobaltmetalles; von Lampadius, in dessen praktisch-chem. Abhandl.

B. II. S. 217 ff. Analyse du cobalt de Tunaberg, suivie de plusieurs moyens d'obtenir ce métal à l'état de pureté et de quelques-unes de se propriétés les plus remarquables, par le cit. *Tassaert*; in den Annal. de chim. Tom. XXVIII. S. 92 ≈ 107. und in von Crells chem. Annal.

§. 3285.

Der Kobalt wird von dem Magnete gezogen. Man leitete diese Eigenschaft sonst vom beigemischten Eisen ab, allein Kohl's Beobachtungen beweisen schon: daß auch der reinste Kobalt diese Eigenschaft besitze, und Tassaerts Versuche haben dieses neuerdings wieder ausser allen Zweifel gesetzt. Der verewigte Gren will sogar Magnetnadeln gesehen haben, die der seel. Wenzel aus dem reinsten Kobaltmetalle verfertiget habe. Die Beimischung von Arsenik macht aber den Kobalt gegen die Einwirkungen des Magnets unempfindlich, und verursacht selbst, daß eisenhaltiger Kobalt nicht von dem Magnet gezogen wird.

Erweis, daß das Eisen nicht das einzige Metall sei, welches der Magnet in seiner Reinigkeit anzieht, sondern daß er auch diese anziehende Kraft gegen das Metall des allerreinsten blaufärbenden Kobaltkönigs äußere; vom Herrn J. E. Kohl; in von Crells neuesten Entdeckungen. Th. VII. S. 39 ff. *Tassaert* a. a. O. Gren's system. Handb. d. Chem. 3 Thl. S. 517.

§. 3286.

Das reine Kobalt ist sehr strengflüssig, und braucht eine eben so starke Hitze, als das Kupfer, wenn er aber noch unrein, vorzüglich wenn er arsenikhaltig ist, so schmelzt er weit leichter. Ganz reiner Kobalt soll, nach der Angabe mehrerer Chemiker, erst in einer Hitze fliessen, wobei das Roheisen schmelzt — dies ist aber, nach Richters Erfahrungen, unrichtig. Im Feuer ist er sehr beständig.

§. 3287.

Der reine Kobalt läßt sich im Feuer bei dem Zugange der Luft sehr langsam oxydiren, allein es ist dazu nicht nöthig, daß er sich im Flusse befinde, sondern schon eine Rothglühhitze ist hinreichend. Zu dem Ende pülvert man den Kobalt, streuet ihn auf einem Roßscherben aus, so daß er der Luft viele Oberfläche darbietet, und erhält ihn unter beständigem Umrühren unter der Muffel so lange in der Rothglühhitze, bis er seinen metallischen Glanz völlig verlohren hat.

§. 3288.

Das auf diese Art erhaltene Kobaltoxyd (*Oxide de coboIt.* Cobaltum oxydatum) ist schwarz, wird aber durch beigemischten Arsenik röthlich oder braun. Wenn das Metall rein war, so bemerkt man bey dem Rösten weder Dampf, noch Flamme, noch Geruch, und das erhaltene Oxyd hat eine Gewichts-

zunahme von zwanzig Procent und darüber erhalten.— Aus dem Oxyd läßt sich durch Schmelzen mit kohlenstoffhaltigen Flüssen das Metall wieder herstellen, allein nur in dem heftigsten Feuer, und mit vieler Schwierigkeit, wie wir hernach sehen werden. Unreines Kobaltoxyd hingegen läßt sich sehr leicht wieder reduziren.

Die Ausscheidung des Kobaltmetalles aus seinen Erzen, im Großen, ist kein Gegenstand des Hüttenwesens, sondern man bearbeitet sie blos zur Gewinnung des Kobaltoxydes, und um aus demselben ein blau gefärbtes Glas zu erhalten.

§. 3289.

Das Kobaltoxyd für sich allein ist im Feuer sehr strengflüßig, fließt aber endlich zu einer blauen Schlacke, die so gesättigt blau ist, daß sie fast schwarz erscheint. Leichter erhält man diese, wenn man etwas Glasfluß hinzusetzt. Die tingirende Kraft des Kobaltoxyds ist überaus groß, und schon eine sehr geringe Menge desselben ist fähig, einer beträchtlichen Menge weißem Glase im Flusse eine gesättigte blaue Farbe zu ertheilen.

Die sogenannte Smalte oder blaue Stärke, die im Handel vorkömmt, ist nichts anders als ein blaues Kobaltglas, und nachdem in demselben mehr oder weniger Kobaltoxyd befindlich ist, nachdem fällt ihre Farbe auch mehr oder weniger hell oder dunkelblau aus, und daraus entstehen dann die verschiedenen Sorten der Smalte. Die Bereitung dieses Kobaltglases im Großen ist ein Gegenstand des Hüttenwesens, und wird auf den sogenannten Blauwerken betrieben. Die von den unmetallischen Theilen gereinigten

Kobalterze werden dazu erstlich geröstet, wodurch sie einen großen Theil ihres Arseniks verliehren, und dann ein noch unreines, mehr oder weniger röthliches oder braunes Kobaltoxyd darstellen, das noch mit mehr oder weniger gepulverten Sande oder Kiesel vermengt wird, und dann unter dem Namen Zoffer, Zoffera, Safflor, als Handelswaare vorkömmt. Um aus den gerösteten Kobalterzen Smalte zu machen, werden sie mit mehr oder weniger Potasche und Kieselerde vermengt, und dann zu Glase geschmolzen, das nachher auf Pochwerken zerstampft, und auf eignen Mühlen zu einem feinen Pulver gemahlen wird.

Bey dieser Gelegenheit muß ich einen Irrthum berichtigen, den die nachläßige Untersuchung Brugnatelli's in die Chemie gebracht hat. Die Leser werden sich noch erinnern, daß dieser Chemiker vorgab: im Zaffer eine eigenthümliche Säure entdeckt zu haben, die er Kobaltsäure nannte, und deren Eigenschaften ich oben (§. 335.) angeführt habe. Nach einer aber so eben von mir angestellten Prüfung der Brugnatellischen Versuche bin ich überzeugt, daß diese angebliche Kobaltsäure nichts weniger als eine eigenthümliche Säure, sondern nichts anders als arsenigte und Arseniksäure ist, die etwas Kobaltoxyd enthält. Reines Kobaltoxyd läßt sich durch Behandlung mit einer noch so großen Menge Salpetersäure oder salpetersaure Salzsäure nicht in den Zustand einer metallischen Säure versetzen, sondern ist und bleibt Oxyd. Mein Freund, Herr Buchholz, wird dieses durch genaue Versuche beweisen, und überhaupt manche irrige Angaben — das Verhalten dieses Metalles betreffend, berichtigen. — Das, was also §. 335. ff. und §. 1195. von der Kobaltsäure und ihren Verbindungen gesagt ist, muß wieder gestrichen werden.

Kobalt und Säuren.

§. 3290.

Die Schwefelsäure wirkt auf den metallischen Kobalt nur im konzentrirten Zustande, und in der Sied-

Hitze, wobei sich schwefligtsaures Gas entwickelt; das Kobaltoxyd löset sich hingegen schon in der verdünnten Schwefelsäure auf, und liefert damit eine röthliche Auflösung, die durch Verdunsten in schönen röthlichen Krystallen anschießt, die ein schwefelsaurer Kobalt (*Sulfate de cobalt.* Cobaltum sulphuricum) sind. Sie stellen geschobene vierseitige Säulen dar, die an beiden Enden mit zwei Flächen zugeschärft sind. Bei 50° Reaum. erfordern sie 24 Theile Wasser zu ihrer Auflösung. Schreibt man mit dieser Flüssigkeit etwas auf ein Papier, und setzt es nach dem Abtrocknen in die Wärme, so kömmt die Schrift mit einer violetten Farbe zum Vorschein, die noch schöner wird, wenn man der Auflösung etwas salpetersaures Kali zusetzt. Im Alkohol löset sich der schwefelsaure Kobalt nicht, und an der Luft verwittern die Krystalle. Nach einer Untersuchung, die kürzlich Herr Bucholz angestellt hat, enthalten 100 Theile derselben 26 Theile Schwefelsäure, 30 Theile Kobaltoxyd, und 44 Theile Wasser. Durch sehr anhaltendes Glühen läßt sich dieses Salz zerlegen, und hinterläßt ein schwärzliches aber reines Kobaltoxyd.

§. 3291.

Die Alkalien und Erden zersetzen den schwefelsauren Kobalt; nach Bergmann schlagen die ätzenden Alkalien das Kobaltoxyd rothbläulich, oder bräunlich nieder, allein er scheint keinen reinen Kobalt gehabt zu

haben. Reiner, schwefelsaurer Kobalt wird von den ätzenden Alkalien, selbst dem Ammoniak, mit einer schönen schmalteblauen Farbe niedergeschlagen. Die kohlenstoffsauren Alkalien zersetzen den schwefelsauren Kobalt auch, der Niederschlag enthält aber Kohlenstoffsäure und besitzt eine Pfirschblüthen-Farbe.

§. 3292.

Reiner Kobalt löset sich in der Salpetersäure vollkommen und leicht auf, und es entwickelt sich dabei viel Salpetergas. Ist der Kobalt eisenhaltig, so geht zwar anfangs die Auflösung auch lebhaft von Statten, nachher aber fällt Eisenoxyd nieder, und die letzten Antheile Kobalt lassen sich nur äußerst schwer, mit Hülfe der Digerirhitze in einem großen Theile Salpetersäure erst auflösen, wie Richter bemerkt hat. Die Auflösung besitzt eine rosenrothe Farbe, und giebt durch das Abdunsten und Abkühlen den salpetersauren Kobalt (*Nitrate de cobalt.* Cobaltum nitricum) in braunrothen Krystallen, die an der Luft zerfließen, im Alkohol sich lösen, und im Feuer die Säure fahren lassen ohne zu verpuffen, und ein reines Kobaltoxyd hinterlassen. Die Alkalien zersetzen den salpetersauren Kobalt auf eben die Art, wie den schwefelsauren Kobalt.

§. 3293.

Die Schwefelsäure ist dem Kobaltoxyde näher verwandt, als die Salpetersäure, und zerlegt daher den

salpetersauren Kobalt auf trocknem und nassem Wege.

§. 3294.

Die Phosphorsäure soll auf nassem Wege den Kobalt nicht auflösen, wohl aber das Kobaltoxyd, und damit eine Auflösung von dunkler weingelber Farbe geben. Dieser phosphorsaure Kobalt (*Phosfate de cobalt*, Cobaltum phosphoricum) ist noch wenig untersucht worden, und die Verwandtschaft der Phosphorsäure gegen das Kobaltoxyd in Rücksicht der andern Säuren auch noch nicht untersucht worden. Auf trocknem Wege schmelzt die Phosphorsäure mit dem Kobaltoxyde zu einer schönen blauen glasähnlichen Masse. — Die Wirkung der phosphorigten Säure auf das Kobaltoxyd kennt man noch nicht.

§. 3295.

Die Arseniksäure löset auf nassem Wege, selbst in der Wärme wenig vom Kobalt auf, und diese Auflösung besitzt dann natürlich einen großen Ueberschuß von Säure, und sieht rosenroth aus. Das Kobaltoxyd hingegen löset sich viel leichter und in größerer Menge in der Arseniksäure auf, das entstandene arseniksaure Kobalt (*Arsenit de cobalt*, Cobaltum arsenicicum) fällt als ein rothes, im Wasser schwerlösliches Pulver zu Boden. In einem Ueberschuß von Arseniksäure löset es sich auf. Man kann den gesättigten, arseniksauren Kobalt am leichtesten erhalten, wenn man in eine Lö-

sung des salpetersauren Kobalts arseniksaures Kali tröpfelt. Im bloßen Feuer läßt sich die Arseniksäure von dem Kobalt nicht wieder trennen, allein wenn man dieses Salz mit Kohlenstaub vermengt, und bei dem Zugange der Luft glühet, so verflüchtiget sich doch die Arseniksäure, indem sie desoxydirt wird. Die letzten Antheile hängen indessen dem Kobaltoxyde sehr hartnäckig an. Sonst scheidet die Arseniksäure allein den Kobalt aus seinen Verbindungen mit andern Säuren nicht ab.

Die sogenannte Kobaltblüthe ist natürlicher arseniksaurer Kobalt.

§. 3296.

Die Molybdänsäure wirkt nicht auf den Kobalt; man kann indessen, nach meinen Versuchen, doch einen molybdänsauren Kobalt (*Molybdate de cobalt.* Cobaltum molybdaenicum) darstellen, wenn man eine Lösung des molybdänsauren Kali in eine Lösung des salpetersauren Kobalts tröpfelt. Der molybdänsaure Kobalt entsteht hier durch doppelte Wahlverwandtschaft, und scheidet sich als ein schmutzig gelbes Pulver ab, das nach dem Auswaschen und Trocknen röthlich erscheint. Es löst sich sehr schwer, und nur in geringer Menge in kochendem Wasser. Durch reine und kohlenstoffsaure Alkalien wird es zersetzt. Die Schwefelsäure und die Salzsäure sind dem Kobalt näher verwandt, und scheiden die Molybdänsäure

aus diesem Salze ab. Kocht man den molybdänsauren Kobalt mit metallischem Zinn, so erleidet er keine Veränderung.

§. 3297.

Der wolframsaure Kobalt (*Tunstate de cobalte.* Cobaltum wolframicum), ist noch nicht bekannt. — Die Chromiumsäure schlägt, nach meinen Versuchen, aus dem salpetersauren Kobalt durch doppelte Wahlverwandtschaft einen chromiumsauren Kobalt (*Chromate de cobalt.* Cobaltum chromicum) als ein graues Pulver nieder.

§. 3298.

Die Kohlenstoffsäure greift den metallischen Kobalt nicht an, und löset auch nicht das Kobaltoxyd auf; es läßt sich aber durch Hülfe der doppelten Wahlverwandtschaft aus dem schwefelsauren oder salpetersauren Kobalt durch kohlenstoffsaures Kali ein kohlenstoffsaurer Kobalt (*Carbonate de cobalt.* Cobaltum carbonicum) niederschlagen, der eine pfirsichblüthene Farbe besitzt, und im Wasser sich nicht löst.

§. 3299.

Die Essigsäure greift den metallischen Kobalt kaum an, das Kobaltoxyd aber löset sie in der Hitze ziemlich leicht auf, und sättiget sich damit. Die Auflösung ist rosenroth, und giebt eine zerfließliche Salzmasse.

Aus diesem essigsauren Kobalt (*Acetite de cobalte.* Cobaltum aceticum) scheiden die Alkalien das Kobaltoxyd ab. — Man kann, nach Herrn Ilsemann, aus diesem essigsauren Kobalt eine schöne blaue, sympathetische Dinte bereiten, wenn man demselben die Hälfte des Gewichts des aufgelösten Kobaltoxyds salzsaures Natrum hinzusetzt, und in der Wärme darinne zergehen läßt. Die mit dieser Flüssigkeit gemachten Schriftzüge verschwinden in der Kälte, kommen aber in der Wärme mit einer schönen blauen Farbe zum Vorschein, und verschwinden dann wieder in der Kälte. Raucht man die Flüssigkeit zur Trockne ab, so zeigt sie eine Abwechselung von roth, violet und blau, und die trockne Masse wird blau, und in der Kälte roth.

Versuche über eine blaue sympathetische Dinte aus Kobalt; von Herrn Ilseman; in von Crells chem. Annal. 1785. B. II. S. 25. und S. 130.

§. 3300.

Der essigsaure Kobalt wird durch die Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Sauerkleesäure auf nassem Wege zersetzt, und im Feuer zerlegt.

§. 3301.

Die Sauerkleesäure löst, nach Bergman, den Kobalt und das Kobaltoxyd leicht, und verbindet sich

damit zu einem rosenrothen Pulver, das aber bei seiner Entstehung gleich zu Boden fällt, weil es im Wasser sich kaum löset. Dieses sauerkleesaure Kobalt (*Oxalate de cobalte.* Cobaltum oxalicum) läßt sich durch einen Ueberschuß von Sauerkleesäure im Wasser lösen, und giebt bei dem Abrauchen gelbliche, leicht lösliche Krystalle. — Sonst ist die sauerkleesäure mit dem Kobaltoxyde näher verwandt, als alle übrige Säuren, und schlägt aus den Auflösungen derselben den sauerkleesauren Kobalt sogleich als ein fleischfarbenes Pulver nieder.

§. 3302.

Der kalksaure Kobalt (*Suberate de cobalte.* Cobaltum subericum), der apfelsaure Kobalt (*Malate de cobalte.* Cobaltum malicum), der citronensaure Kobalt (*Citrate de cobalte.* Cobaltum citricum) sind noch unbekannt. Der weinsteinsaure Kobalt (*Tartrite de cobalt.* Cobaltum tartaricum) soll ein rothes krystallisirbares Salz liefern.

§. 3303.

Die Benzoesäure scheint wenig Verwandtschaft zu dem Kobalt zu besitzen, denn sie greift, nach meinen Versuchen, den metallischen gar nicht an, und nimmt vom Kobaltoxyd auch sehr wenig auf. Wahrscheinlich läßt sich durch Hülfe der doppelten Wahlverwandtschaft

ein benzoesaurer Kobalt (*Benzoate de cobalt.* Cobaltum benzoicum) bereiten, wenn man in eine Auflösung des Kobalts in Salpetersäure benzoesaures Kali schüttet.

§. 3304.

Die Gallussäure wirkt nicht auf das metallische Kobaltoxyd, allein sie scheidet aus einigen Kobaltsalzen wirklich einen gallussauren Kobalt (*Gallate de cobalte.* Cobaltum gallaceum) ab, z. B. aus dem salzsauren und essigsauren Kobalt, nicht aber aus dem schwefelsauren Kobalt. Dieser Niederschlag ist nicht hellblau, wie Monnet angibt, sondern weißlich gelb, und verdient erst noch näher untersucht zu werden.

§. 3305.

Die Wirkungen der Bernsteinsäure auf den Kobalt ist noch unbekannt, und dieses ist auch der Fall mit der Milchzuckersäure. — Die Ameisensäure löst, nach Arvidson, das aus den Säuren durch Alkalien niedergeschlagene Kobaltoxyd auf, die Auflösung sieht blaßroth aus, und giebt rosenrothe Krystalle von unbestimmter Form, die ein ameisensaurer Kobalt (*Formiate de cobalt.* Cobaltum formicicum) sind. Dieses Salz soll sich im Alkohol nicht lösen, und vom Wasser selbst nur schwer gelöst werden; durch einen Ueberschuß von Säure aber soll es löslicher wer-

den. Es scheint aber doch kein reines, ameisensaures Salz gewesen zu seyn, denn es gab im Destillirfeuer schweflichte Dünste.

Arvidson a. a. O.

§. 3306.

Der fettsaure Kobalt (*Sebate de cobalte.* Cobaltum sebacicum) ist auch noch nicht gehörig untersucht. Herr von Crell bemerkt, daß dieses Salz eine grüne Farbe besitze — vermuthlich war es aber nickelhaltig.

§. 3307.

Das blausaure Kali schlägt aus den Auflösungen des reinen Kobalts in Säuren einen blausauren Kobalt (*Prussiate de cobalt.* Cobaltum borussicum) nieder, der eine apfelgrüne Farbe besitzt, und nicht eine rothbraune, wie ältere Chemiker behauptet haben, die mit einem unreinen Kobalt arbeiteten. Die apfelgrüne Farbe dieses Niederschlags kann daher zur Prüfung der Reinheit des Kobalts dienen.

Tassaert a. a. O. Buchholz in seinen Beiträgen zur Erweiterung der Chemie. S. 20.

§. 3308.

Der reine Kobalt wird aus seiner Auflösung in Salpetersäure, nach Tassaert, durch Hydrothionkali

mit einer schwarzen Farbe, wahrscheinlich als ein **Hydrothionsaurer Kobalt** (*Hydrothionate de cobalt.* Cobaltum hydrothionicum) niedergeschlagen, der sich aber in einem Ueberfluß von hydrothionsauren Kali wieder auflöst.

§. 3309.

Die Salzsäure löset auf nassem Wege den metallischen Kobalt nur in der Siedhitze vollkommen auf, leichter aber löset sich das Kobaltoxyd darinnen in gelinder Digestionswärme auf. Die Auflösung besitzt röthliche Auflösung, aus der bei dem Verdunsten der **salzsaure Kobalt** (*Muriate de cobalte.* Cobaltum muriaticum) als ein grünes Salz zurückbleibt, das sich in kleinen Nadeln krystallisirt, die aber wieder an der Luft zerfließen, und sich im Alkohol lösen.

§. 3310.

Dieser salzsaure Kobalt stellt, wenn er im Wasser gelöst ist, eine Art von **sympathetischer Dinte** dar. Schreibt man nähmlich mit dieser Auflösung auf ein Papier, so verschwinden die Schriftzüge nach dem Abtrocknen, kommen aber wieder mit einer schönen grünen Farbe zum Vorschein, wenn man das Papier erwärmt und verschwinden in der Kälte wieder, und kommen hierauf in der Wärme abermahls zum Vorschein. Ist die Hitze zu stark, so wird die Schrift bräunlich und verschwindet dann nicht wieder. Nach

einigen Chemikern soll die Schrift nur mit einer grünen Farbe erscheinen, wenn der Kobalt noch etwas eisenhaltig ist, und ganz reiner salzsaurer Kobalt soll eine blaue Schrift geben, was aber keinesweges wahr ist. Indessen hindert die Gegenwart des Eisens die grüne Farbe nicht. Diese Erscheinung hat ihren Grund in der grünen Farbe des salzsauren Kobalts. Dieses Salz ist es also, was bei dem Austrocknen der Schrift mit seiner natürlichen Farbe zum Vorschein kömmt, aber in der Kälte wieder Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und damit verbleicht. Fourcroy sucht den Grund dieser Erscheinung darinne, daß in der Wärme eine Desoxydation des Kobalts erfolge und daß er in der Kälte hingegen den verlohrnen Sauerstoff wieder anziehe, oder sich von neuem oxydire. Er führt zum Beweis an: daß die Erscheinungen des Verschwindens und Wiederkommens der Schrift selbst erfolge, wenn man das in einem verschlossenen Glase befindliche, beschriebene Papier in kochendes Wasser tauche. Allein die erstere Erklärung scheint doch wirklich naturgemäßer, denn, nach Scheele's Versuch, ist nicht einmal Wärme nöthig, um die Schrift hervorzubringen, sondern nur eine sehr ausgetrocknete Luft: man darf nur das beschriebene Papier in einer Flasche über frisch gebrannten Kalk aufhängen, um die Schrift bald hervorkommen zu sehen. Folglich bewirkt die Wärme das Sichtbarwerden der Schrift nur durch Austrocknung.

Fourcroy System des connoiss. chimiq. T. V. S. 146 f.

§. 3311.

Man nimmt fast allgemein an, daß der salzsaure Kobalt im Feuer zerstöhrt werde und daß die Salzsäure von dem Oxyde nichts mit verflüchtige. Allein, nach Hrn. Bucholz Erfahrungen, verhält sich die Sache ganz anders. Als derselbe nähmlich den trocknen, salzsauren Kobalt einer starken Glühhitze in verschlossenen Gefäßen aussetzte, so fand er, daß sich wirklich ein Theil salzsaurer Kobalt sublimirte und ein anderer Theil als Kobaltoxyd zurückblieb, welches dem metallischen Zustande näher gebracht worden war und als eine krystallinische Masse erschien. Der sublimirte salzsaure Kobalt sah bläulicht aus, war glänzend, und fast so schlüpfrig, als Glimmer und außerordentlich locker und leicht. Gleich nach der Sublimation war er im siedenden Wasser sehr schwerlöslich, hatte er aber einige Zeit an der Luft gestanden, so büßte er sein glänzendes Ansehn ein und wurde pfirsichblüthfarbig, indem er eine Gewichtszunahme erhielt, die den vierten oder fünften Theil seines Gewichts betrug. In diesem Zustande ist er nun weit löslicher, selbst im kalten Wasser, mit Ausnahme der glimmerartigen, noch unveränderten, darinne herumschwimmenden Theilchen. Die Lösungen sind schön rosenroth und werden durch Alkalien zersetzt. Aetzendes Kali bringt darinne einen schönen blauen Niederschlag hervor, der nach und nach in's Grüne übergeht; kohlenstoffsaures Kali bewirkt einen pfirsichblüthfarbenen Niederschlag und blausaures Kali schlägt blausauren

Kobalt mit schöner apfelgrüner Farbe nieder. Galläpfeltinktur gab einen violetten Niederschlag. Da dieser salzsaure Kobalt sich von jenem (§. 3310.) unterscheidet, so sollte man ihn lieber sublimirten salzsauren Kobalt nennen. Die Verschiedenheit zwischen diesen beiden Kobaltsalzen liegt wahrscheinlich in dem verschiedenen Sauerstoffgehalte des darinne befindlichen Kobaltoxydes.

Bucholz a. a. O. S. 12 ff.

§. 3312.

Die Salzsäure geht in der Verwandtschaft zum Kobaltoxyde der Schwefelsäure und der Salpetersäure vor; denn, wenn man den schwefelsauren Kobalt in Salzsäure auflößt und die Auflösung eindickt, so schlägt der Alkohol nichts nieder; der schwefelsaure Kobalt ist also hierbei zerlegt worden.

Bergman Opusc. phys. chem. Vol. III. S. 462 ff.

§. 3313.

Die salpetrigtsaure Salzsäure löst den reinen Kobalt leicht auf, sowohl im metallischen, als auch im oxydirten Zustande, und die Auflösung, mit destillirtem Wasser verdünnt, giebt die vorhin erwähnte grüne, sympathetische Dinte (§. 3310). Die Auflösung enthält also eigentlich salzsauren Kobalt. Man kann diese

sympathetische Dinte auch erhalten, wenn man Kobaltoxyd in einer Mischung von Salpetersäure und salzsaurem Natrum, oder salzsaurem Ammoniak auflöst und die Auflösung mit etwas Wasser verdünnt.

§. 3314.

Wirft man gepulverten, metallischen Kobalt in eine Flasche, die mit oxydirt salzsaurem Gas angefüllt ist, so entzündet er sich und brennt mit glänzend, weißen Funken und bildet salzsauren Kobalt. Hat man mehr Kobalt hineingetragen, als die Säure nachher auflösen kann, so entsteht eine röthliche Masse.

§. 3315.

Die Flußsäure greift den Kobalt weder in der Kälte noch in der Wärme an, allein das Kobaltoxyd löset sie auf. Nach Scheele ist die Auflösung gelb und läßt sich nicht krystallisiren. Der flußsaure Kobalt (*Fluate de cobalt.* Cobaltum fluoricum) verdienet aber erst noch eine genauere Untersuchung, so wie auch die Stufenfolge der Verwandtschaft der Flußsäure gegen den Kobaltoxyd.

§. 3316.

Die Boraxsäure greift auf dem nassen Wege weder den Kobalt im metallischen noch im oxydirten Zustande an; um eine Verbindung zu bewirken, muß man die doppelte Wahlverwandtschaft zu Hülfe nehmen und eine Auflösung des reinen Kobalts in Salpeter- oder

Salzsäure mit boraxsaurem Kali oder Natrum präcipitiren. Das auf diese Art erhaltene boraxsaure Kobalt (*Borate de cobalt.* Cobaltum boracicum) besitzt eine röthlichweiße Farbe und löset sich im Wasser schwer. Im Feuer fließt es zu einem sehr dunkelblauen Glase. Dieses kann man auch erhalten, wenn man die trockne Boraxsäure mit Kobaltoxyde schmilzt.

§. 3317.

Die Stufenfolge der Verwandtschaften der Säuren zu dem Kobaltoxyde bedarf noch mancher Berichtigung, und ist überhaupt noch sehr unvollständig; bis jetzt hat man folgende aufgestellt: Gallussäure, Sauerkleesäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Weinsteinsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Flußsäure, Molybdänsäure, Bernsteinsäure (?), Citronensäure, Essigsäure, Arseniksäure, Boraxsäure, Blausäure, Kohlenstoffsäure.

Kobalt und einige andere Körper.

§. 3318.

Die ätzenden feuerbeständigen Alkalien wirken auf den metallischen Kobalt nicht, ihr Verhalten gegen das reine Kobaltoxyd bedarf auch erst noch einer nähern Berichtigung. Die kohlenstoffsauren Alkalien hingegen sollen das Kobaltoxyd bei der Niederschlagung aus Säuren zum Theil wieder auflösen, wenn sie im Uebermaase hinzugesetzt werden.

§. 3319.

Das ätzende flüssige Ammoniak löset das Kobaltoxyd in der Digestionswärme auf. Die Angaben der Chemiker, diese Auflösung betreffend, ist aber gar sehr verschieden. Nach einigen ist die Auflösung weinroth, nach andern in der Wärme blau, und wird bei dem Erkalten amathystfarben; wieder nach andern rosenroth, oder auch cochenillroth oder dunkel kirschroth. Der Grund hiervon liegt theils darinne, daß man immer bald ein mehr oder weniger reines Kobaltoxyd angewendet hat, theils mag auch wohl der Grund in der verschiedenen Oxydation des Kobaltoxydes liegen. Es ist mir aus gewissen Erfahrungen nur zu wahrscheinlich, daß das vollkommen oxydirte, völlig reine Kobaltoxyd im Ammoniak, wo nicht völlig unauflöslich, doch äußerst schwer auflöslich ist, und das die Auflösung um so leichter erfolgt, wenn daß Oxyd nicht rein von Säure ist. Genaue Versuche müssen hierüber etwas entscheiden, denn die, welche Brugnatelli bekannt gemacht hat, verdienen keine Aufmerksamkeit, da man dabei alle Genauigkeit vermißt.

§. 3320.

Das Verhalten des metallischen und oxydirten Kobalts zu den Oelen, zum Alkohol und zum Aether ist noch nicht bekannt.

§. 3321.

Auch das Verhalten der Salze zum Kobalt ist noch sehr wenig untersucht worden. Wenn man, nach meinen Versuchen, einen Theil Kobalt mit zwei Theilen trocknem schwefelsauren Natrum glühet, so erhält man eine Masse, die sich zum Theil im Wasser löst, und dann ein hydrothionsaures Schwefelkali darstellt, welches kobalthaltig ist. Das trockne Schwefelkali löst im Flusse den Kobalt auch sehr leicht auf. Sonst nimmt der Kobalt bei dem Schmelzen sehr wenig Schwefel auf und dieser läßt sich durch Rösten leicht wieder davon abscheiden.

§. 3322.

Das salpetersaure Kali verpufft in der Glühhitze mit dem Kobalt sehr mäßig, wird aber doch auf diese Art vollkommen oxydirt. Man kann sich daher leicht ein Kobaltoxyd verschaffen, wenn man drei Theile salpetersaures Kali mit einem Theile Kobalt vermengt, und in einem glühenden Tiegel verpuffen, nachher aber die Masse wieder mit heissem Wasser auswaschen läßt.

§. 3323.

Das salzsaure Ammoniak wirkt auf den metallischen Kobalt nicht; allein, nach Sage, wird es durch das Kobaltoxyd auf nassem Wege zersetzt. Der Ammo-

niak wird frei, und wenn man nur mäßig starkes Feuer gegeben hat, so findet man in dem Rückstande einen trocknen, grünen, salzsauren Kobalt, der eine röthliche Auflösung giebt und als sympathetische Dinte gebraucht werden kann.

§. 3324.

Mit dem Phosphor geht der Kobalt leicht eine Verbindung ein. Als Pelletier auf den im Tiegel glühenden Kobalt kleine Stückchen Phosphor warf, so kam das Metall sehr bald in Fluß, und verband sich ohngefähr mit einem Funfzehntheile seines Gewichts Phosphor; auf seiner Oberfläche wurde es mit einer Rinde überzogen, die eine röthliche Farbe besaß, und oxydirtes Metall war. Man kann auch diese Verbindung bewirken, wenn man in einem Schmelztiegel gleiche Theile verglaste Phosphorsäure und Kobalt mit dem achten Theile Kohlenstaub zusammenschmilzt. Man erhält hierbei einen Phosphorkobalt (*Phosphure de cobalte*. Cobaltum phosphoricum), der mit einem schönen blauen Glase bedeckt ist. Der Phosphorkobalt besitzt einen starken metallischen Glanz, eine weißere Farbe als der Kobalt, die sich etwas in's Blaue zieht, ist leicht zerbrechlich und zeigt auf dem Bruche feine Nadeln. An der Luft wird er unscheinbar, verliehrt seinen Glanz, und auf der Kohle vor dem Löthrohre verbrennt der Phosphor wieder und es bleibt endlich ein schönes blaues Glaskügelchen zurück.

§. 3325.

Das Wasser wirkt nicht auf den Kobalt, auch scheint es in einer hohen Temperatur durch denselben nicht zerlegt zu werden. Eine Verbindung des Kobalts mit dem Stickstoffe, dem Wasserstoffe oder dem Kohlenstoffe kennt man zur Zeit auch noch nicht.

Kobalt und einige andere Metalle.

§. 3326.

Mit dem Golde schmelzt der Kobalt zusammen, allein man kennt die Verbindung noch eben so wenig genau, als die, welche die Platina mit dem Kobalte giebt. Aus der Auflösung in salpetrigtsaurer Salzsäure scheidet der Kobalt das Gold und wahrscheinlich auch die Platina metallisch ab.

§. 3327.

Mit dem Silber läßt sich der Kobalt auf trocknem Wege nicht verbinden, das Silber senkt sich zu Boden und der Kobalt schwimmt oben auf. und beide Metalle lassen sich nach dem Erkalten durch den Hammer wieder von einander absondern. Aus der Auflösung in Salpetersäure wird das Silber in metallischer Gestalt niedergeschlagen, und, nach Bergman, sind 37 Theile durch den Kobalt nöthig, um 100 Theile Silber zu präcipitiren.

§. 3328.

Das Quecksilber läßt sich mit dem Kobalt so wenig amalgamiren, wie mit dem Eisen; aus den Säuren aber wird es durch den Kobalt metallisch niedergeschlagen.

§. 3329.

Nach Wallerius und Beaumé verbindet sich das metallische Blei mit dem Kobalt durch Schmelzen nicht; allein, nach Gmelin, findet doch eine Verbindung zwischen beiden statt, und das Blei wird dadurch härter und glänzender; das specifische Gewicht einer Mischung aus 8 Theilen Blei und einem Theile Kobalt war 9,78.

Wallerius physische Chym. Th. III. 3 Abth. 3. *Beaumé* chymie experim. S. 538. Versuche über die Vermischung des Bleies mit Kobalt; in von Crells chem. Annal. 1792. B. I. S. 195 ff.

§. 3330.

Das Blei scheidet den Schwefel vom Kobalt nicht. — Das Bleioxyd löset das Kobaltoxyd auf und verschlackt es im Flusse und giebt damit ein blaugefärbtes Glas. Sehr wenig Kobaltoxyd ertheilt dem verglasten Bleioxyde eine grüne Farbe, welches leicht zu erklären ist, da das verglaste Bleioxyd für sich eine gelbe Farbe besitzt. — Aus den Auflösungen in den Säuren schlägt der Kobalt das Blei nieder.

§. 3331.

Mit dem Wißmuthe geht der Kobalt durch das Schmelzen keine Verbindung ein, und wenn man beide Metalle schmilzt, so sondern sie sich schon während dem Erkalten ab, oder lassen sich nachher wenigstens leicht mit dem Hammer von einander trennen. Ein Zusatz von Nickel soll aber eine Verbindung zwischen Kobalt und Wißmuth bewirken. Sonst schlägt der Kobalt den Wißmuth aus seinen Auflösungen in Säuren metallisch nieder.

§. 3332.

Der Nickel verbindet sich sehr leicht und sehr innig mit dem Kobalt, und beide lassen sich nur sehr schwer von einander trennen. Man kann durch Schwefelkali auf trocknem Wege eine Trennung bewirken, weil dieses den Kobalt leichter auflöst, als den Nickel; allein man erreicht seinen Zweck nicht ganz. Bergman schied den Nickel durch Verpuffen mit salpetersaurem Kali ab, weil der Kobalt bei dem Verpuffen eher oxydirt wird, als der Nickel. Der Nickel macht auch, daß die Auflösung des damit verunreinigten Kobalts in Schwefelsäure eine grüne Farbe besitzt. Sonst auf trocknem Wege verursacht schon sehr wenig Kobaltoxyd, das mit vielem Nickeloxyd verbunden ist, daß dieses dem Glase eine schöne, blaue Farbe mittheilt, so groß ist seine tingirende Kraft. Der Nickel scheidet den Kobalt aus seiner Auflösung in den Säuren nicht ab, aber der me-

tallische Kobalt schlägt auch eben so wenig den aufgelösten Nickel nieder — welches jedoch Lampadius behauptet.

Lampadius Handbuch der chemischen Analyse der Mineralkörper. Freyberg. 1801. S. 300.

§. 3333.

Kupfer und Kobalt lassen sich zusammenschmelzen, aber das Gemische ist noch nicht hinlänglich untersucht worden. Aus den Auflösungen in den Säuren schlägt der Kobalt das Kupfer metallisch nieder, wie schon Bergman bemerkt und Tassaert neuerdings gefunden hat. Aus einem kupferhaltigen Kobalt soll sich auch, nach letzterm, der Kobalt durch Ammoniak zuerst auflösen lassen. Befinden sich Kupfer und Nickel beide in salpetrigtsaurer Salzsäure aufgelöst, so läßt sich durch Zink das Kupfer am besten scheiden, der Kobalt hingegen bleibt aufgelöst. Der Schwefel ist auf trocknem Wege dem Kupfer auch näher verwandt, als dem Kobalt, und es läßt sich daher durch's Schmelzen mit Schwefel auch eine Trennung beider Metalle bewirken.

§. 3334.

Der metallische Arsenik verbindet sich mit dem Kupfer auf trocknem Wege sehr leicht, läßt sich aber durch wiederholtes Rösten mit einem Zusatze von Kohlenstaub

wieder davon abscheiden, jedoch nur mit Schwierigkeit. Man kann auch eine Trennung bewirken, wenn man den arsenikhaltigen Kobalt mit salpetersaurem Kali und Kohlenpulver verpufft. Der Arsenik scheidet den Kobalt aus seiner Auflösung in den Säuren nicht ab.

§. 3335.

Das Eisen verbindet sich sehr genau und innigst mit dem Kobalt und zwar um so leichter, je mehr die Menge des Kobalts die des Eisens übertrifft. Ein Theil reiner, arsenikfreier Kobalt giebt mit drei Theilen Eisen ein noch geschmeidiges und zähes Gemische, das vom Magnet gezogen wird. Auch dem Eisenoxyde ertheilt eine sehr geringe Menge Kobaltoxyd die Eigenschaft, das Glas blau zu färben. Das Eisen zersetzt übrigens die Kobaltauflösungen nicht, so wie im Gegentheile auch die Eisenauflösungen vom Kobalt nicht zersetzt werden. Der Schwefel aber ist mit dem Eisen näher verwandt, als mit dem Kobalt.

§. 3336.

Man kann eine Trennung des Eisens vom Kobalte bewerkstelligen, wenn man es zu wiederholtenmahlen mit Schwefel oder Schwefelkali schmilzt, allein doch nur unvollkommen und mit vielem Verluste. So ist auch die Scheidung des Eisens durch salzsaures Ammoniak, das man mehrmahls über das eisenhaltige Kobaltoxyd sublimirt, eine sehr mühsame Arbeit. Voll-

kommener erfolgt die Scheidung des Eisens durch Auflösen des eisenhaltigen Kobalts in salpetriger Salzsäure, Abrauchen bis zur Trockne, Ausglühen und Digeriren des rückständigen Kobaltoxydes mit Essigsäure, aus welcher Auflösung man nachher das reine Kobaltoxyd durch reines Kali niederschlägt und im Feuer mit einem kohligen Flusse reducirt. Nach Lampadius soll man das Eisen am leichtesten von dem Kobalt abscheiden können, wenn man den eisenhaltigen Kobalt in salpetriger Salzsäure auflöst, durch Kali niederschlägt und durch Digestion mit Ammoniak das reine Kobaltoxyd auflöst, wobei das Eisenoxyd unaufgelöst zurückbleiben soll.

§. 3337.

Nach den bis jetzt erzählten Thatsachen sieht man leicht ein, worauf es ankomme, wenn man einen reinen Kobalt darstellen will. Mit Uebergehung der Methoden der ältern Scheidekünstler, wollen wir nur einige Verfahrungsarten mittheilen, welche neuere Scheidekünstler befolgt haben, um einen chemisch reinen Kobalt darzustellen. Nach Richter löset man das hinlänglich geröstete Kobalterz, das mit Wißmuth vermengt und mit Eisen und Nickel verbunden ist, in Salpetersäure auf; die Auflösung klärt man ab und setzt nun kohlenstoffsaures Kali hinzu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Entsteht ein weißer Niederschlag, so ist dieser nichts als Wißmuthoxyd, den man, so wie jeden Nie-

derschlag, von der Flüssigkeit absondert. Kömmt ein weißgrünlicher Niederschlag zum Vorschein, so ist dieses Nickel. Man versucht nun etwas von der Flüssigkeit mit etwas kohlenstoffsaurem Kali, ob sie einen schönen violetten Niederschlag giebt, und so lange dieses nicht der Fall ist, wird sie mit arsenikfaurem Kali versetzt, welches das Eisen absondert. Aus der nun gereinigten Auflösung wird dann das Kobaltoxyd mit kohlenstoffsaurem Kali niedergeschlagen, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, nachher mit schwarzem Fluß in einem Tiegel zum reinen Kobalt hergestellt.

Richter über die neuern Gegenstände der Chemie. St. I. S. 36 ff. St. VI. S. 209 ff. St. X. S. 230 ff.

§. 3338. a.

Ich habe mich aber durch genaue Versuche überzeugt, die Hr. Bucholz in meiner Gegenwart angestellt hat, daß auf diese Art sich weder ein eisen- noch arsenikfreier Kobalt darstellen läßt, und daß diese Methode mit einem ungemein großen Verluste verbunden ist. Angenommen, daß das Nickel- und Wißmuthoxyd sich früher durch das kohlenstoffsaure Kali abscheiden läßt als das Kobaltoxyd, so bleibt in der Auflösung noch immer Arsenik und Eisen bei dem Kobaltoxyde zurück und das arsenikfaure Kali scheidet das Eisen nicht früher ab, als das Kobaltoxyd; es fallen immer beide gleichzeitig nieder. Das entstandene arsenikfaure Eisen und der arsenik-

saure Kobalt sind auch beide gleich schwerauflöslich im Wasser und auflöslich in den Säuren.

§. 3338. b.

Nach Lampadius erhält man auf folgende Art einen reinen Kobalt. Man vermengt vier Unzen der feinsten, verkäuflichen Smalte (blaues Kobaltglas) mit zwei Unzen salpetersaurem Kali und einer Unze Kohlenpulver, und trägt dieses Gemenge in einen glühenden Schmelztiegel ein und läßt es in kleinen Mengen verpuffen. Es steigt ein starker Arsenikdampf auf und bleibt eine schwarzgraue, trockne Masse zurück, die man abermals wieder so behandelt. Hierauf setzt man den Tiegel aus dem Windofen vor das Gebläse, thut zwei Unzen kohlenstoffhaltiges Kali (schwarzen Fluß) hinein, bedeckt den Tiegel und giebt drei Viertel-Stunden gutes Feuer. Nach beendigter Arbeit findet man ein hartes, aber noch sprödes Metall, das 6 bis 7 Drachmen wiegt. Man zerreibt es von Neuem, vermengt das Pulver mit 60 Gran salpetersaurem Kali und eben so vielem Magnesiumoxyd, und bringt es in einem genau lutirten Tiegel eine halbe Stunde lang vor das Gebläsefeuer. Durch diese Arbeit verschlackt sich das Eisen, allein der Kobalt zeigt noch immer Spuren von Arsenik. Um diesen endlich noch fortzuschaffen, empfiehlt L. zwei Wege: entweder soll man das Metall in kleinen Stückchen auf der Kohle vor dem Gebläse mit Sauerstoffgas so lange abtreiben lassen, bis man

keinen

keinen Arsenikgeruch mehr wahrnimmt und endlich alle erhaltene Kügelchen in einem Kohlentiegel durch das allerheftigste Gebläsefeuer zu einer Masse schmelzen, oder aber das Metall in seinem zwanzigfachen Gewichte von salpetrigtsaurer Salzsäure auflösen, die Flüssigkeit bis zur Trockne eindicken, die hier erhaltene Masse mit zehnmal so viel Aetzlauge in einem gläsernen Gefäße kochen, endlich das Ganze mit Wasser verdünnen und durchseihen. Was auf dem Filtro bleibt, ist ein reines Kobaltoxyd, welches mit zwei Theilen Glas, einem halben Theil kohlenstoffsaurem Kalk, eben so viel reiner Thonerde und wenig Leinöl in dem heftigsten Gebläsefeuer reducirt werden muß. Wahr ist es, daß man auf diese Art einen ziemlich reinen Kobalt erhält — allein die Methode ist nur im Kleinen anwendbar, auch zu kostspielig und zu weitläuftig, als daß sie viel Beifall finden sollte.

Lampadius in seiner Sammlung praktisch-chem. Abhandl. B. I. S. 217 ff.

§. 3339.

Bucholz giebt folgende Vorschrift, um einen reinen Kobalt zu erhalten: Man übergieße ein Pfund Zaffera mit vier Unzen konzentrirter Schwefelsäure, die mit fünfmahl so viel Wasser verdünnt ist, und setze es mehrere Tage in gelinde Digestion. Wenn die Auflösung hinlänglich gesättiget ist, so gieße man sie ab und ziehe den Rückstand noch einmal mit etwas Schwefel-

säure aus. Die sämmtliche Flüssigkeit befördere man nun zur Krystallisation, und sollte sie zu viel freie Schwefelsäure enthalten, so rauche man sie blos zur Trockne ab, scheide durch starkes Glühen die überschüßige Säure ab, löse darauf die Masse wieder auf und lasse sie nun anschießen. Während dem Abrauchen wird ein Theil Eisenoxyd in Verbindung mit Arsenik niederfallen und außerdem sich auch der etwa dabei befindliche, schwefelsaure Kalk absondern. Man reinige nun den erhaltenen, schwefelsauren Kobalt durch nochmahliges Lösen und Anschießen, oder schlage gleich mit Kali das Eisen nieder, indem man von denselben die Flüssigkeit so lange zusetzt, bis der Niederschlag hellmohnblau ausfällt, oder bis das reine, blausaure Kali damit einen hellgrünen Niederschlag giebt. Nun sondere man die Auflösung durch Filtriren von dem Niederschlage und scheide durch reines Kali das Kobaltoxyd ab, das man nun mit reinem Kali behandelt, um die etwa dabei befindliche Thonerde zu scheiden. — Nach Richters Bemerkung soll sich zwar auf diesem Wege kein ganz reines Kobaltoxyd darstellen lassen; allein das, was ich erhalten habe, war ziemlich rein und enthielt nur eine geringe Spur von Arsenik.

Bucholz a. a. O. Richter St. X. S. 230 ff.

§. 3340.

Zur Darstellung eines ganz reinen Kobalts habe ich folgenden Weg eingeschlagen und dadurch meinen

Zweck vollkommen erreicht. Der erhaltene Kobalt war nähmlich durchaus frei von Eisen und enthielt auch keine Spur von Arsenik. Ich vermenge ein Pfund des besten Zaffera mit vier Unzen reinem, salpetersauren Kali und zwei Unzen Kohlenpulver, und trage das Gemenge in einen glühenden Tiegel in sehr kleinen Portionen ein; hierauf versetze ich das Gemenge von neuem mit vier Unzen reinem, salpetersauren Kali und zwei Unzen Kohlenpulver, und verfahre wie zuvor, und dieses wiederhole ich zum drittenmale. Jetzt lasse ich die Masse noch eine Stunde im offnen Tiegel glühen und wende sie fleißig um, setze dann vier Unzen schwarzen Fluß hinzu und bringe den Tiegel, nachdem er bedeckt worden ist, vor das Gebläse, wo ich ihn eine Stunde in starker Glut stehen lasse. Nach dem Erkalten sondere ich den metallischen Kobalt ab, der durch diese Behandlung einen großen Theil seines Arseniks und Eisens verlohren hat, aber noch immer nicht rein genug ist, und sich daher pulvern läßt, ob er gleich eine beträchtliche Härte besitzt. Ich vermenge ihn nun mit drei Theilen seines Gewichts mit trocknem, salpetersauren Kali, und lasse das Gemenge in kleinen Portionen in einem Schmelztiegel verpuffen und noch eine Zeitlang glühen. Hierdurch wird nicht nur das Eisen vollkommen oxydirt, sondern auch der dabei befindliche Arsenik in Säure verwandelt, die mit dem Kali des salpetersauren Salzes in Verbindung tritt. Ich wasche nun mit heissem Wasser alle salzige Theile ab,

und sammle das Kobaltoxyd im Filtro. Dieses Oxyd löse ich nun in einer gehörigen Menge Salpetersäure auf und lasse die Auflösung, nach dem Filtriren, zur Trockne abrauchen; ich setze wieder Salpetersäure hinzu und stelle es in gelinde Wärme und filtrire dann die Flüssigkeit, nachdem sie mit destillirtem Wasser verdünnt worden ist, worauf die letzten Antheile Eisenoxyd im Filtro bleiben. Aus der Auflösung scheide ich nun durch reines Kali das Kobaltoxyd ab. Die Reduktion desselben ist mir, auf Lampadius Art, nie in großen Massen, wohl aber in kleinen Parthien sehr gut gelungen.

§. 3341.

Die beste Probe, um zu bestimmen, ob noch Eisen bei dem Kobalt gegenwärtig ist, ist wohl diese, daß man den Kobalt in Salzsäure bis zur Sättigung auflöst, die Flüssigkeit mit destillirtem Wasser verdünnt und mit etwas Gallussäure, oder auch nur Galläpfelaufguß versetzt. Entsteht ein weißlichtgelber Niederschlag, so ist der Kobalt eisenfrei, im entgegengesetzten Fall entsteht immer ein mehr oder weniger dunkelblauer Niederschlag, selbst wenn die Menge des Eisens sehr wenig beträgt. Sonst muß das reine Kobaltoxyd durch ätzendes Kali mit einer schönen blauen Farbe, durch blausaures Kali aber lebhaft apfelgrün niedergeschlagen werden.

* * *

G. Brants Abhandl. von den Halbmetallen; aus den Abhandl. der Gesellsch. d. Wissensch. zu Upsala; B. IV. J. 1735. übersetzt in von Crells chem. Archiv. B. II. S. 299. I. A. *Gesneri* histor. cadmiae fossilis metallicae siue cobalti. Berolin. 1744. 4. Cadmiologia oder Geschichte des Farbenkobalts, von Joh. Gottl. Lehmann. Königsberg 1751 - 66. Th. I. II. Torb. *Bergnan* de Cobalto, Niccolo, Platina et Magnesio, eorumque per praecipitationes investiganda indole; in seinen *Opusc. phys. chem.* Vol. III. S. 462. Vol. IV. S. 371. ff.

Zinn.

§. 3342.

Das Zinn (*Etain.* Stannum) ist ein unedles Metall, das eine weiße Farbe besitzt, die sich der des Silbers sehr nähert, doch sich etwas mehr in's Bläuliche neigt. Sein specifisches Gewicht beträgt 7,291 bis 7,500, je nachdem es entweder blos geschmolzen oder geschlagen ist. Das Zinn ist eins der weichsten Metalle, so, daß man schon mit dem Nagel Eindrücke auf dasselbe machen kann, und das sich daher auch sehr leicht mit dem Messer schaben und schneiden läßt. Es besitzt übrigens wenig Elastizität, und hat daher einen schwachen Klang.

§. 3343.

Eine merkwürdige Eigenschaft des Zinnes, die es schon leicht von andern Metallen unterscheidet, ist die, daß es ein knirschendes Geräusch hören läßt, wenn man es beugt, oder zwischen den Zähnen drückt. Wenn es gerieben wird, besitzt es einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack. Seine Festigkeit ist sehr geringe, denn, nach Muschenbroeck, zerreißt ein Zinndraht von 0,1 Zoll im Durchmesser von einem Gewicht, das über 49,$\frac{1}{2}$ Pfund gehet. Aber es ist sehr dehnbar und läßt sich in dünne Blättchen (Stanniol) schlagen.

§. 3344.

Das Zinn wird durch die Wärme sehr ausgedehnt; ein kleiner Cylinder von Zinn, der 6 Zoll lang ist, erleidet schon durch die Hitze des kochenden Wassers eine Ausdehnung von 164 Graden des Muschenbroekschen Pyrometers. Zum Schmelzen braucht es nur wenig Hitze; es fließt vor dem Glühen, ohngefähr bey 420 Grad Fahrenheit oder 128 Grad Reaumur. Uebrigens ist es ein sehr feuerbeständiges Metall, und soll sich nur in den höchsten Graden der Hitze etwas verflüchtigen lassen. Läßt man es nach dem Schmelzen langsam erkalten, und gießt das im Innern noch flüßige Metall durch eine, in die Oberfläche gemachte Oeffnung heraus, so findet man in der innern Fläche das Zinn in großen, rautenförmigen Stücken krystallisirt, die aus mehrern, der Länge nach verbundenen Nadeln entstanden sind.

§. 3345.

An der Luft ist das Zinn sehr beständig, behält seinen Glanz lange, und nur äußerst langsam oxydirt es sich auf der Oberfläche etwas. Läßt man es hingegen bei dem Zugange der Luft schmelzen, so bedeckt sich die Oberfläche bald mit einem matten, grauen, runzlichen Häutchen, das auf dem fließenden Metalle schwimmt, welches ein graues Zinnoxyd ist. Nimmt man das entstandene Oxyd hinweg, so bildet sich bald neues, und wenn man dasselbe immer hinweg nimmt, so kann man endlich alles Zinn in Oxyd verwandeln. Dieses graue Zinnoxyd (*Oxide d'etain grise.* Oxydum stanni gryseum), welches auch Zinnasche genannt wird, ist ein unvollkommenes Oxyd, das ohngefehr 8 bis 10 Procent Gewichtszunahme hat. Erhitzt man es bei dem Zugange der Luft in einem glühenden Schmelztiegel, so nimmt es allmählig eine weisse Farbe an, und wird zum vollkommenen Oxyde, das man, zum Unterschiede von jenem, weißes Zinnoxyd (*Oxide d'etain blanche.* Oxydum stanni album) nennen kann. Dieses zeigt eine Gewichtszunahme von 17 bis 20 Procent.

§. 3346.

Wenn man das geschmolzene Zinn bis zum Rothglühen erhitzt, so fängt es an, sich wirklich zu entzünden und verwandelt sich in vollkommenes Oxyd. Es brennt mit einer kleinen, hellweißen Flamme und vie-

lem weißen Dampfe, der sich als ein weißes, nadelförmiges Zinnoxyd anlegt. Auch im Brennpunkte der Brenngläser fängt es an zu brennen und zu dampfen, und Lampadius bemerkte dieselben Erscheinungen, als er das Zinn in einer, mit Sauerstoffgas gefüllten Retorte erhitzte. Macquer und Baumé fanden, daß das Zinn, wenn es in ein schnelles, heftiges Feuer gebracht und lange darinne erhalten wird, oben mit einem weißen, aus glänzenden Nadeln bestehenden Oxyde bedeckt wird, unter welchem sich ein anderes, röthliches Oxyd und unter diesem ein durchsichtiges, hyacinthfarbenes Glas befindet. Ganz unten liegt unverändertes Zinn.

Lampadius Sammlung chem. prakt. Abhandl. B. II. S. 232. Macquers chym. Wörterb. 2te Ausg. Th. VII. S. 370. Baumé erläuterte Experimentalchem. Th. II. S. 334.

§. 3347.

Das graue oder unvollkommene Zinnoxyd läßt sich im Feuer durch den Zusatz von einem kohlenhaltigen Flusse leicht wieder in metallischer Gestalt herstellen; allein das vollkommene, weiße Zinnoxyd ist kaum wieder einer vollkommenen Desoxydation oder Reduktion fähig, so groß ist seine Verwandtschaft zu dem Sauerstoffe. Für sich allein ist dieses vollkommene Zinnoxyd eine der allerstrengflüßigsten Substanzen, und giebt auch mit verglasungsfähigen Substanzen kein durchsichtiges, sondern ein undurchsichtiges, weißes Glas, das un-

ter dem Namen Email oder Schmelzglas bekannt ist.

§. 3348.

Das reine Wasser löset weder das metallische Zinn, noch das Zinnoxyd auf, auch wird das Wasser durch Zinn in einer hohen Temperatur nicht zerlegt. Eine Verbindung des Zinnes mit dem Stickstoffe, dem Wasserstoffe oder dem Kohlenstoffe ist ebenfalls noch völlig unbekannt.

Zinn und Säuren.

§. 3349.

Das Zinn zerlegt die meisten Säuren, oder das mit ihnen verbundene Wasser mehr oder weniger leicht, bestrebt sich aber immer mehr, sich aus der Auflösung als vollkommenes Oxyd abzuscheiden, als aufgelöst zu bleiben, und ein dauerhaftes Metallsalz zu bilden. Es ist in dieser Hinsicht dem Eisen sehr ähnlich.

§. 3350.

Wenn man einen Theil reine Zinnfeile mit vier Theilen konzentrirter Schwefelsäure gelinde erhitzt, so entbindet sich schwefligte Säure, das Zinn verliert sein metallisches Ansehen, wird weiß und dick, und läßt, beinahe, doch nicht völlig zur Trockne abgeraucht, eine etwas zähe Masse zurück, die sich an das Glas setzt,

und, mit kochendem Wasser übergossen, sich größtentheils bis auf etwas vollkommenes Zinnoxyd löset. Die Lösung besitzt eine braune Farbe, und enthält das schwefelsaure Zinn (*Sulfate d'etain.* Stannum sulphuricum), und setzt es, wenn sie gesättiget ist, bei dem Erkalten in zarten nadelförmigen Krystallen ab. Läßt man hingegen das metallische Zinn bei starkem Feuer mit der konzentrirten Schwefelsäure zur völligen Trockniß einkochen, so erhält man sehr viel schwefligte Säure, und aus dem Rückstande scheidet sich, bei dem Uebergießen mit Wasser, viel Zinnoxyd ab. Das krystallisirte, schwefelsaure Zinn zerfließt auch sehr leicht an der Luft, läßt bei der Wiederlösung im Wasser einen Theil Zinnoxyd fallen und wird im Feuer zersetzt. Das zurückbleibende Zinnoxyd ist so vollständig oxydirt, daß es sich hernach kaum etwas in einer großen Menge konzentrirter Schwefelsäure auflösen läßt. Auch das durch Glühen bereitete, weiße Zinnoxyd ist in der Schwefelsäure unauflöslich. Hingegen wird das metallische Zinn auch von der, mit der Hälfte Wasser verdünnten Schwefelsäure aufgelöst und läßt sich durch Alkalien und Erden als ein weißes Oxyd daraus niederschlagen.

§. 3351.

Wenn man, nach Fourcroy, das Zinn mit tropfbar flüssiger, schweflichter Säure zusammenbringt, so nimmt es eine gelbe Farbe an; nach einigen Tagen

wird es schwarz, es setzt sich in der Flüssigkeit ein schwarzes Pulver ab, und die Wirkung beider Substanzen in einander hört auf. Das schwarze Pulver ist ein schwefligtsaures Zinn (*Sulfite d'etain.* Stannum sulphurosum), denn es giebt, mit Schwefelsäure behandelt, gasförmige, schwefligte Säure, mit Salzsäure aber Hydrothionsäure, und in dem letzten Falle wird auch Schwefel abgeschieden, indem sich das Zinn auflöst. Wahrscheinlich enthält dieses schwarze Pulver auch Schwefel in seiner Mischung. Vor dem Löthrohre schmelzt es zu einer schwarzen Masse, unter der Entwicklung von schwefligtsauren Dämpfen, und an den Seiten der Löffel, worinne es geschmolzen wird, setzt sich etwas Schwefel als ein gelbes Pulver ab.

§. 3352.

Die konzentrirte Salpetersäure, die nur etwas weniges Wasser enthält, wirkt mit einer ungemeinen Heftigkeit auf das Zinn, es entsteht eine ungemein große Erhitzung, es entweichen rothe Dämpfe und endlich verwandelt sich alles in eine weiße, breiartige Masse. Uebergießt man diese mit kochendem Wasser, so stellt sie, nach dem Auswaschen und Trocknen, ein sehr schönes, weißes Zinnoxyd dar, und das Wasser wird durch Alkalien wenig oder gar nicht getrübt, und enthält fast kein Zinn aufgelöst. Bei dem Verdunsten giebt sie ein Salz, das sich wie salpetersaures Ammoniak verhält. Reibt man die zurückbleibende Masse vor dem Aussüßen mit

Wasser, mit Kali oder Kalk zusammen, so entbindet sich das Ammoniak sehr stark daraus. Das Zinn zerlegt also bei dieser Operation nicht nur den größten Theil der Salpetersäure, sondern auch das Wasser, und indem das Zinn durch die Verbindung mit dem Oxygen der Säure und des Wassers zu vollkommenen Zinnoxyde wird, so tritt der Stickstoff der Säure mit dem Wasserstoffe zu Ammoniak zusammen, welches sich mit der noch unzerlegten Salpetersäure verbindet. — Vollkommenes Zinnoxyd wird von der Salpetersäure kaum etwas aufgelöst. Indessen läßt sich doch wirklich eine Auflösung des Zinnes in der Salpetersäure darstellen, wenn nur die Säure gehörig mit Wasser verdünnt ist, und alle Erhitzung dabei vermieden wird. Am besten ist es, einen Theil konzentrirte Salpetersäure mit drei Theilen Wasser zu vermischen, und in einem Glase, welches man verstopfen kann, das Zinn in sehr kleinen Antheilen hinein zu werfen, und nicht eher etwas hinzuzusetzen, als bis die vorige Portion aufgelöst ist. Die gesättigte Auflösung ist ein salpetersaures Zinn (*Nitrate d'etain.* Stannum nitricum), und verwandelt sich in eine weiße, gallertartige, halbdurchsichtige Substanz, die durch einen Zusatz von etwas salzsaurem Ammoniak ihre Durchsichtigkeit wieder erhält, und in verstopften Gläsern an einem kühlen Orte aufbewahrt werden muß, weil sich bei'm Zutritt der Luft und in der Wärme das Zinn als vollkommenes Oxyd daraus abscheidet. In dieser Auflösung ist aber

doch immer schon etwas Ammoniak enthalten, und sie ist daher eigentlich anzusehen als eine ammoniakalische, salpetersaure Zinnauflösung. — Ein trocknes, krystallinisches, salpetersaures Zinn läßt sich nicht darstellen.

Fourcroy System des connoiss chimiq. Tom. VI. S. 31. f. Extrait du Mem. de *Proust*, ayant pour titre: recherches sur l'etain; par le cit. *Darcet*; in den Annal. de chim. T. XXVIII. S. 213. ff. Erfahrungen über das beste Auflösungsmittel des Zinnes, vom Herrn D. Vogler; in von Crells chem. Annal. 1785. B. II. S. 13. u. S. 123. ff.

§. 3353.

Die tropfbarflüssige Phosphorsäure wirkt in der gewöhnlichen Temperatur gar nicht auf das Zinn, aber wenn sie konzentrirt ist und durch Wärme unterstützt wird, so oxydirt sie es und verbindet sich damit zu einem sehr schwerlöslichen Salze, das ein weißes Pulver darstellt. Dieses phosphorsaure Zinn (*Phosphate d'etain.* Stannum phosphoricum) kann man auch erhalten, wenn man phosphorsaures Natrum in salpetersaures Zinn tröpfelt. Es ist selbst in einem Ueberschusse von Phosphorsäure nicht auflöslich. In dem Feuer verglast sich dieses Salz sehr leicht, auch schmelzt das Zinnoxyd mit der Phosphorsäure im Feuer zu einem weißen, opaken Glase zusammen.

§. 3354.

Die Arsenikſäure verwandelt auf naſſem Wege das Zinn erſt in ein ſchwärzlichtes Pulver, das nachher bei dem fortgeſetzten Digeriren weiß wird, und ſich endlich in eine gallertartige Maſſe verwandelt. Dieſes arſenikſaure Zinn (*Arſeniate d'etain.* Stannum arſenicicum) iſt im Feuer ſehr ſtrengflüſſig, giebt aber, in verſchloſſenen Gefäßen mit Kohlenſtaub behandelt, bei der Sublimation theils arſenigte Säure, theils metalliſchen Arſenik.

§. 3355.

Wenn man Molybdänſäure mit Waſſer und metalliſchem Zinn kocht und etwas Salzſäure hinzuſetzt, ſo nimmt die Miſchung allmählig eine dunkelblaue, vortreffliche Farbe an und ſetzt, wenn man ſie von dem metalliſchen Zinn abgießt, einen ſchönen, blauen Bodenſatz ab. Man erhält dieſen Niederſchlag noch leichter, wenn man in eine Auflöſung des Zinnes in Salzſäure, die das Zinn nur unvollkommen oxydirt enthält, eine Löſung von molybdänſaurem Kali tröpfelt, die Flüſſigkeit mit vielem deſtillirten Waſſer verdünnt und den Niederſchlag im Filtro ſammelt. Dieſen Niederſchlag nennt man gewöhnlich blauen Carmin und hält ihn für nichts anders, als eine Verbindung von vollkommenem Zinnoxyde mit Molybdänoxyd. Indem man nähmlich das molybdänſaure Kali in die salzſaure Zinnauflöſung bringt, verbindet ſich die Salz-

säure mit dem Kali, die Molybdänsäure hingegen setzt einen Theil ihres Oxygens an das unvollkommene Zinnoxyd ab und beide Oxyde fallen zu Boden.

Richter über die neuen Gegenstände der Chemie. St. II. S. 57. ff. Ilseman in von Crells chem. Annal. 1787. B. I. S. 412.

§. 3356.

Wenn man aber in eine Auflösung des Zinnes in Salzsäure, die das Zinn in sehr oxydirtem Zustande enthält, molybdänsaures Kali tröpfelt, so entsteht, nach meinen Versuchen, allerdings ein molybdänsaures Zinn (*Molybdate d'etain.* Stannum molybdaenicum), welches eine grünlichgraue Farbe besitzt und im kochenden Wasser unlöslich ist. Reibt man es mit ätzendem Kali zusammen, so entsteht eine bräunliche Flüssigkeit, die vollkommen klar und durchsichtig ist. Setzt man zu dieser Auflösung eine Säure, z. B. Salzsäure, so entsteht ein schöner, blauer Niederschlag. Aetzendes Ammoniak zersetzt das molybdänsaure Zinn ebenfalls, löst es aber nicht auf. Mit konzentrirter Schwefelsäure zusammengerieben, wird es zersetzt und die Mischung schwarz, indem es sich zum Theil aufgelöst. Salzsäure macht es dunkelgrün, und nachdem man destillirtes Wasser hinzugeschüttet, wird alles dunkelblau. Zum Theil wird es auch durch die Salzsäure aufgelöst, und aus der filtrirten Flüssigkeit schlägt kohlenstoffsaures Kali ein braunes Präcipitat nieder.

Salpetersäure zerlegt das molybdänsaure Zinn nicht, färbt es aber doch chamoisgelb.

§. 3357.

Ein ähnliches Verhalten zeigt auch der blaue Niederschlag (§. 3356.) daher ich ihn auch für ein molybdänsaures Zinnoxyd halten möchte. Er löst sich nähmlich in ätzendem Kali auf nassem Wege zu einer braunen Flüssigkeit auf und aus dieser Auflösung scheidet die Salzsäure wieder ein blaues Pulver ab, das noch lebhafter blau gefärbt ist, als zuvor. Hydrothionschwefelammoniak schlägt aus dieser Auflösung nichts nieder. Das ätzende Ammoniak zersetzt es und löset es wirklich auf; auch kohlenstoffsaures Kali löst es auf nassem Wege auf, von der Schwefelsäure aber wird es nicht zersetzt.

§. 3358.

Das Verhalten des Zinnes zur Wolframsäure ist nur noch unvollständig bekannt; wenn man Wolframsäure in eine Auflösung des Zinnes in Salzsäure schüttet, die nur das Zinn im unvollkommen oxydirten Zustande erhält, so bildet sich ein blauer Niederschlag. Dieser Niederschlag entsteht in der Zinnauflösung auch durch wolframsaures Ammoniak, und ist wahrscheinlich wolframsaures Zinn (*Tunstate d'etain. Stannum wolframicum*).

§. 3359.

Das chromiumsaure Kali bringt in einer Zinnauflösung, die freie Säure enthält, nach meinen Versuchen, keinen Niederschlag hervor, wenn man aber die freie Säure hinweggenommen hat, so entsteht ein geringer, weißer Niederschlag, der sich allmählig vermehrt und nach 24 Stunden eine schöne, zitronengelbe Farbe annimmt. Es ist chromiumsaures Zinn (*Chromate d'etain*. Stannum chromicum).

Trommsdorff a. a. O. S. 134.

§. 3360.

Die Kohlenstoffsäure besitzt gar keine Affinität zum Zinn, sie wirkt weder auf das metallische, noch auf das oxydirte; und wenn man ein Zinnsalz durch kohlenstoffsaures Kali zersetzt, so ist der Niederschlag reines Zinnoxyd, und enthält keine Kohlenstoffsäure, daher entsteht auch bei dem Niederschlagen ein sehr starkes Aufbrausen.

§. 3361.

Die Essigsäure wirkt nur sehr langsam auf das metallische Zinn, und löset es in sehr geringer Menge auf. Die Auflösung besitzt einen metallischen Geschmack, wird aber bald trübe und läßt ein weißes Zinnoxyd fallen. Sie läßt sich auch nicht krystallisiren. Wenn man hingegen Zinnoxyd mit Essigsäure digerirt, so löset es

sich ziemlich reichlich auf, und die Säure nimmt einen süßlichen Geschmack an. Raucht man die Auflösung zur Syrupsdicke ab, setzt ohngefähr den zwanzigsten Theil Alkohol hinzu und läßt es erkalten, so schießt das essigsaure Zinn (*Acetite d'etain.* Stannum aceticum) in festen, weißen, durchsichtigen Krystallen an, welche durch Schwefelsäure, Salzsäure, Alkalien und Erden zersetzt werden.

§. 3362.

Die Sauerkleesäure wirkt auf nassem Wege allerdings auf das metallische Zinn; es wird erst schwärzlich, und hernach bedeckt es sich mit einem grauen Pulver. Es entwickelt sich dabei Wasserstoffgas, und aus der Auflösung krystallisirt sich bei dem langsamen Verdunsten sauerkleesaures Zinn (*Oxalate d'etain.* Stannum oxalicum) in prismatischen Krystallen, die einen sauren, herben Geschmack besitzen. Durch schnelles Abrauchen erhält man keine Krystalle, sondern nur eine hornähnliche Masse. Auch das vollkommene Zinnoxyd löst sich leicht in der Sauerkleesäure auf. Beide Auflösungen enthalten freie Säure, ohne welche das sauerkleesaure Zinn schwerlöslich ist. Man kann dieses gesättigte, sauerkleesaure Zinn erhalten, wenn man in die Auflösung des Zinnes in Essigsäure eine Lösung vom sauerkleesauren Kali tröpfelt, es fällt dann als ein weißes Pulver zu Boden.

§. 3363.

Das korksaure Zinn (*Suberate d'etain.* Stannum subericum), das äpfelsaure Zinn (*Malate d'etain.* Stannum malicum) und das citronensaure Zinn (*Citrate d'etain.* Stannum citricum) verdienen erst näher geprüft zu werden, so wie auch das Verhalten des weinsteinsauren Zinnes (*Tartrite d'etain.* Stannum tartaricum) noch eine Untersuchung bedarf, denn man weiß davon nicht mehr, als daß es ein schwerlösliches Salz in nadelförmigen Krystallen darstellt.

§. 3364.

Die reine Gallussäure schlägt, nach Scheele, das in den Säuren aufgelöste Zinn nicht nieder, und hierauf gründet Proust die Scheidung des adstringirenden Stoffes (Tannin) von der Gallussäure (§. 1822.) Der Niederschlag, der in einer Zinnauflösung durch Galläpfeltinktur hervorgebracht wird, ist daher auch nicht gallussaures, sondern tannisirtes Zinn.

§. 3365.

Die Benzoesäure löst, nach meinen Versuchen, auf nassem Wege, weder das Zinn, noch das Zinnoxyd auf, indessen läßt sich doch ein benzoesaures Zinn (*Benzoate d'etain.* Stannum benzoicum) darstellen, wenn man in eine gesättigte Zinnauflösung

eine Lösung des benzoesauren Kali tröpfelt. Das auf diese Art erhaltene benzoesaure Zinn löset sich im Wasser schwer.

§. 3366.

Die Börnsteinsäure löst in der Wärme das Zinnoxyd auf, und giebt damit das börnsteinsaure Zinn (*Succinate d'etain.* Stannum succinicum) welches, nach Wenzel, in dünnen, breitblätterigen, durchsichtigen Krystallen anschießt, die ebenfalls eine nähere Untersuchung verdienen.

§. 3367.

Das milchzuckersaure Zinn (*Sacholate d'etain.* Stannum sacholacticum) ist noch unbekannt — Die Ameisensäure greift, nach Arvidson, sowohl das metallische Zinn, als auch das Zinnoxyd in der Wärme bei dem Digeriren an, und giebt damit das ameisensaure Zinn (*Formiate d'etain.* Stannum formicicum), welches theils als Pulver niederfällt, theils eine schwer zu trocknende Gallerte darstellt. Das Pulver löset sich weder im Wasser, noch im Alkohol, brennt sich im Feuer erst schwarz, dann weiß. Aus der Gallerte schlägt der Alkohol das Zinnoxyd nieder. Fast alle Säuren zersetzen das ameisensaure Zinn.

§. 3368.

Die Fettsäure wirkt, nach Herrn von Crell, sehr lebhaft auf das metallische Zinn, eine halbe Unze dieser Säure verwandelte 40 Gran metallisches Zinn in ein gelbliches Pulver. Die darüberstehende Flüssigkeit war trübe, und gieng auch trübe durch ein vielfaches Filtrum. Durch Stehen setzte sich ein gelbes Pulver zu Boden, und das darüber befindliche Flüssige war schön roth gefärbt; in der Wärme nahm sie eine gelbe Farbe an. Das auf dem Boden befindliche Zinnoxyd gab, mit destillirtem Wasser digerirt, nach dem Durchseihen und Abdampfen ein weißes Salz, das an der Luft zerfloß, und wahrscheinlich fettsaures Zinn (*Sebate d'etain.* Stannum sebacicum) war.

Von Crell chem. Journ. Th. IV. S. 57. f.

§. 3369.

Das reine, blausaure Kali schlägt das Zinn aus seinen Auflösungen als blausaures Zinn (*Prussiate d'etain.* Stannum borussicum) nieder, das eine weiße Farbe besitzt, und im Wasser sich nicht löset. Enthält die Zinnauflösung freie Säure, so scheidet diese auch das im blausauren Kali enthaltene, blausaure Eisen ab und die Farbe des Niederschlags fällt etwas bläulich aus. Dieses ist auch der Fall, wenn das

Zinn nicht ganz eisenfrei ist. Nach Bergmann erhält das Zinn 150 Procent Gewichtszunahme.

§. 3370.

Die Hydrothionsäure schlägt das Zinn aus seinen Auflösungen in den Säuren als ein braunes Pulver nieder, das wahrscheinlich hydrothionsaures Zinn (*Hydrothionate d'etain.* Stannum hythrothinicum ist. Das metallische Zinn läuft auf der Oberfläche gleich an, wenn es in eine liquide Hydrothionsäure gelegt wird.

§. 3371.

Die Salzsäure wirkt unter allen Säuren am vorzüglichsten auf das Zinn, und löset es schon in der Kälte, noch leichter aber in gelinder Wärme auf. Es entwickelt sich bei dieser Auflösung Wasserstoffgas, das einen besondern stinkenden Geruch besitzt, den man dem Arsenik zuschreibt, der sich in manchem Zinn findet; dieses verdienet aber doch erst noch eine genauere Untersuchung. Die Auflösung ist gelb, wenn sie konzentrirt ist, und es scheidet sich bei dem Verdunsten daraus kein Zinnoxyd ab; bei dem Erkalten schießt dann das salzsaure Zinn (*Muriate d'etain.* Stannum muriaticum) daraus in regelmäßigen, glänzenden, prismatischen Krystallen an. Baumé, der dieses Salz häufig im Großen bereitete, erhielt oft verschiedene

Krystalle, bald waren es lange Nadeln, bald kleine perlweiße Schuppen und bisweilen rosenfarbige Säulen. Sollte der Grund dieser Erscheinung wohl nicht mehr in dem verschiedenen, mehr oder weniger reinen Zinne zu suchen seyn, das zur Arbeit angewendet wurde, als in der Verschiedenheit der Säure? — Aus diesem salzsauren Zinne scheiden die reinen Alkalien das Zinnoxyd ab, lösen es aber, im Uebermaaße zugesetzt, wieder auf und bilden so eine dreifache Verbindung.

§. 3372.

Pelletier hat in den neuern Zeiten sich um die Untersuchung des salzsauren Zinnes sehr verdient gemacht, und ist dabei auf sehr interessante Entdeckungen geleitet worden. Er verfertigte sich zuerst das salzsaure Zinn, indem er einen Theil des reinsten Zinnes in einer Retorte mit vier Theilen starker Salzsäure übergoß, und die Mischung so lange in einem Sandbade erhitzte, bis alles Metall verschwunden war. Mit dieser salzsauren Zinnauflösung stellte er nun sehr viele Versuche an, aus denen sich ergab, daß sie einer großen Anzahl von Körpern den Sauerstoff entzieht und sich dadurch in ein oxydirt salzsaures Zinn (*Muriate oxigené d'etain.* Stannum muriaticum oxygenatum) verwandelt, und nun eine Verbindung darstellt, die ganz andere Eigenschaften besitzt, als das gemeine salzsaure Zinn.

Obſervations ſur pluſieurs proprietés du muriate d'etain, par Ms. *Pelletier*; in den Annal. de chim. Tom. XII. S. 225.

§. 3373.

Um das oxydirt-ſalzſaure Zinn darzuſtellen, brachte Pelletier jene ſalzſaure Zinnauflöſung mit gasförmiger, oxydirter Salzſäure in Berührung, worauf das Gas ſogleich eingeſaugt wurde und ſeinen Geruch verlohr. Erhitzte er nun die mit oxydirtem, ſalzſauren Gas geſchwängerte Zinnauflöſung, ſo entwich ein Theil der überſchüſſigen Säure und das oxydirt-ſalzſaure Zinn blieb zurück.

§. 3374.

Man muß ſich indeſſen nicht die Vorſtellung machen, als ob die oxydirte, ſalzſaure Zinnauflöſung wirklich eine Verbindung des Zinnoxydes mit oxydirter Salzſäure ſey; der Unterſchied dieſer beiden Salze beruht nicht ſowohl auf der verſchiedenen Natur der Säure, als vielmehr des Zinnoxydes. Das gewöhnliche ſalzſaure Zinn enthält nähmlich das Zinnoxyd als unvollkommenes Oxyd aufgelöſt, im oxydirt-ſalzſauren Zinn hingegen iſt das Zinnoxyd als vollkommenes Oxyd aufgelöſt enthalten. Es iſt hier der Fall, wie mit dem grünen und rothen ſchwefelſauren Eiſen, dem milden ſalzſauren und ätzenden ſalzſauren Queckſilber und andern metalliſchen Salzen mehr.

Wird also oxydirte Salzsäure in die Auflösung des salzsauren Zinnes gebracht, so zersetzt das unvollkommene Zinnoxyd solche, indem es den Sauerstoff anzieht und dadurch zum vollkommenen Oxyde wird. Die Salzsäure ist nun auch zum Theil überschüssig und muß durch Verdunsten ausgeschieden werden.

§. 3375.

Die Auflösung des oxydirt-salzsauren Zinnes läßt sich durch das Abdunsten in Krystallen bringen, ohne daß sich etwas Zinnoxyd ausscheidet. Diese Krystallen sind in der Hitze völlig flüssig und geben dann eine merkwürdige Verbindung, die wir erst weiter unten abhandeln können. Das gemeine, salzsaure, krystallisirte Zinn läßt sich hingegen in der Hitze nur zum Theil verflüchtigen, und hinterläßt eine beträchtliche Menge Zinnoxyd als Rückstand.

§. 3376.

Wenn man in die Auflösung des oxydirt-salzsauren Zinnes metallisches Zinn wirft, so löset sich dieses ohne Entwickelung von Wasserstoffgas auf und die Flüssigkeit verwandelt sich wieder in gemeines, salzsaures Zinn. Das hinzugesetzte metallische Zinn entzieht also dem aufgelösten, vollkommenen Zinnoxyde einen Theil seines Sauerstoffs, und verwandelt sich in unvollkommenes Zinnoxyd, worein jenes nun auch verwandelt ist, und da diese unvollkommenen Oxyde nicht so viel Säure zu ih-

rer Auflösung brauchen, als die vollkommenen Oxyde, so reicht die Säure nun auch hin beide aufgelöst zu erhalten.

§. 3377.

Wenn man die Auflösung des gemeinen, salzsauren Zinnes an der Luft stehen läßt, oder in schlecht verwahrten Gefäßen aufbehält, so scheidet sich mit der Zeit etwas Zinnoxyd ab, und die Auflösung verwandelt sich in oxydirt-salzsaures Zinn. Das Zinnoxyd scheidet sich nicht ab, wenn die Auflösung mit Säure übersättigt ist. — Schneller kann man das oxydirt-salzsaure Zinn erhalten, wenn man einen mit Sauerstoffgas gefüllten Cylinder in ein Gefäß stellt, das mit salzsaurer Zinnauflösung angefüllt ist. Das Sauerstoffgas wird absorbirt, die Flüssigkeit steigt in dem Cylinder in die Höhe und wenn sie ganz mit Sauerstoffgas gesättiget ist, so stellt sie eine oxydirt-salzsaure Zinnauflösung dar.

§. 3378.

Wenn man in gemeines, salzsaures Zinn konzentrirte Salpetersäure schüttet, so entsteht, nach Pelletier, ein starkes Aufbrausen, es entwickelt sich viel Salpetergas und sehr oft steigt die Flüssigkeit bei dem Zugießen jener Säure aus dem Gefäße. Das unvollkommene Zinnoxyd entzieht also der Salpetersäure einen Theil Sauerstoff, um sich in vollkommenes Oxyd zu verwandeln.

Sehr verdünnte Salpetersäure vermischt sich zwar ruhig mit dem salzsauren Zinne, allein bei dem Erhitzen der Flüssigkeit entwickelt sich das Salpetergas doch ebenfalls.

§. 3379.

Wenn man schweflichte Säure in das salzsaure Zinn bringt, so entsteht erst eine röthliche Farbe, und dann scheidet sich Schwefelzinnoxyd von einer vortrefflichen gelben Farbe ab. Das Zinnoxyd der Auflösung entzieht hierbei der schwefligten Säure den Sauerstoff und bringt sie auf ihre Basis, den Schwefel, zurück, der nun, mit dem Zinnoxyde verbunden, als ein gelber Präcipitat zu Boden fällt.

§. 3380.

Der Arseniksäure wird durch das salzsaure Zinn sogleich ihr Sauerstoff entzogen, und es scheidet sich beinahe metallischer Arsenik als ein schwarzes Pulver ab; dieses ist auch der Fall mit der arsenigen Säure. Wolframsäure und Molybdänsäure werden blau, so wie auch das wolframsaure Ammoniak und der wolframsaure Kalk. Das Zinnoxyd der Auflösung entzieht diesen Säuren den Sauerstoff, und bringt sie ihrem metallischen Zustande näher.

§. 3381.

Bringt man oxydirt-salzsaures Kali oder Natrum in die Auflösung des Zinnes in Salzsäure, so entsteht

eine heftige Erhitzung, die Flüssigkeit wird gelbgrünlich und stößt den Geruch der oxydirten Salzsäure aus. Dieser Versuch verdiente eine weitere Prüfung.

§. 3382.

Das salzsaure Zinn desoxydirt den Indig und verwandelt seine blaue Farbe in eine grüne. Von dieser Erscheinung darf sich die Färbekunst manche Vortheile versprechen. Proust hat versprochen, über diesen Gegenstand weitere Untersuchungen anzustellen.

§. 3383.

Wenn man eine Mischung von kohlenstoffsaurem Kupfer und Zinnoxyd, was man durch reines Kali aus dem salzsauren Zinn abgeschieden hat, unter Wasser stehen läßt, so entzieht das Zinnoxyd dem Kupferoxyde seinen Sauerstoff und seine Kohlenstoffsäure gänzlich, und man findet nachher das Kupfer in metallischen Blättchen unter dem Zinnoxyde krystallisirt. Einigen Chemikern hat dieser, von Proust beschriebene Versuch nicht gelingen wollen.

§ 3384.

Wenn man in Salzsäure, die vollkommnes Eisenoxyd aufgelöst enthält, und dadurch gelb gefärbt ist, etwas salzsaures Zinn bringt, so verschwindet die gelbe Farbe augenblicklich, ohne daß ein Niederschlag ent-

steht. Das unvollkommene Zinnoxyd entzieht dem Eisen einen Theil seines Sauerstoffs und versetzt es dadurch in den Zustand eines unvollkommenen Eisenoxydes. Dasselbe erfolgt, wenn man salzsaures Zinn in eine Lösung des rothen, schwefelsauren Eisens bringt.

§. 3385.

Das salzsaure Zinn verwandelt das rothe Quecksilberoxyd in schwarzes, unvollkommenes Oxyd, zum Theil auch in metallisches Quecksilber und geht in den Zustand des oxydirt-salzsauren Zinnes über. Auch ätzendes, salzsaures Quecksilber läßt metallisches Quecksilber fallen, wenn es mit der Auflösung des Zinnes in Salzsäure erwärmt wird. — So wird auch das Silberoxyd, das aus der Auflösung des Silbers in Salpetersäure durch Kali oder Kalk ausgeschieden ist, wieder in glänzendes, metallisches Silber verwandelt, wenn man es in salzsaures Zinn bringt. Alle diese Versuche zeigen, wie geneigt das in der Salzsäure aufgelöste, unvollkommene Zinnoxyd ist, sich mit dem Sauerstoffe zu sättigen.

§. 3386.

Den Versuchen der holländischen Chemiker zu Folge entzieht das salzsaure Zinn auch dem Salpetergas einen Theil des Sauerstoffs, wenn es damit in Berührung gebracht wird, und verwandelt es in oxydirtes Stickstoffgas (§. 749).

§. 3387.

Wenn man in erwärmte, gasförmige, oxydirte Salzsäure gefeiltes, metallisches Zinn in kleinen Antheilen wirft, so entzündet sich dasselbe, wie Westrumb zuerst bemerkte, und es entsteht oxydirte salzsaures Zinn. Setzt man zu viel metallisches Zinn hinzu, so erhält man nur das gewöhnliche, salzsaure Zinn.

§. 3388.

Eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure, oder auch salzsauren Salzen giebt ein recht gutes Auflösungsmittel des metallischen Zinnes ab, daher man sich desselben auch schon sehr lange bedient hat. Diese Auflösung fällt aber sehr verschieden aus, und enthält bald gemeines salzsaures, bald oxydirt-salzsaures Zinn, je nachdem die Auflösung in einer wärmern oder kältern Temperatur vor sich gegangen und das Verhältniß der Säuren verschieden ist. Am gewöhnlichsten nimmt man eine Mischung von zwei Theilen mäßig starker Salpetersäure und einen Theil Salzsäure, oder auch wohl von beiden gleichviel. Man muß so viel wie möglich die zu starke Oxydation des Zinnes zu vermeiden suchen, welche sehr leicht erfolgt, wenn sich die Mischung zu stark erhitzt, und geschieht dieses, so scheidet sich ein großer Theil vollkommenes Zinnoxyd aus, und die Flüssigkeit enthält nun oxydirt-salzsaures Zinn. Am besten ist es, diese Auflösung in einem Glase vor-

zunehmen, das man verstopfen kann, das Glas in Schnee, oder in kaltes Wasser zu stellen, und nun das geraspelte Zinn in sehr kleinen Antheilen hinein zu tragen, und zwar nie eher eine neue Portion hineinzuwerfen, als bis die vorige ganz aufgelöst ist. Auf diese Art kann man eine große Menge Zinn auflösen, so daß die Flüssigkeit hernach ganz dickflüssig wird, und keinen sauren, sondern einen salzigten Geschmack besitzt. Die Krystalle, welche sie giebt, sind salzsaures Zinn.

§. 3389.

Das Verfahren, jene Auflösung zu machen, ist indessen sehr langweilig, und man wird seinen Zweck weit besser erreichen, wenn man eine Auflösung des Zinnes in Salzsäure mit Salpetersäure versetzt.

§. 3390.

Die Auflösung des Zinnes in salpetriger Salzsäure muß in gut verschlossenen Gefäßen, die damit ganz angefüllt sind, aufbewahrt werden, weil sie sonst leicht verdirbt, indem sich das Zinnoxyd vollkommen oxydirt und größtentheils absondert. Auch muß man sie nicht an einem warmen Orte aufbewahren, sonst entbindet sich daraus Salpetergas, und die Flüssigkeit verwandelt sich in eine durchsichtige, sehr feste Gallerte. — Verdünnt man die Zinnauflösung mit vielem Wasser,

so scheidet sich allmählig ein weißes Zinnoxyd daraus ab.

Die Auflösung des Zinnes in einer Mischung von Salpeter und Salzsäure, wird in der Färberei sehr häufig gebraucht, um rothe Farben dadurch zu erhöhen, oder feste Farben dadurch hervorzubringen. Die Zinnauflösung wirkt hier theils als desoxydirendes Mittel, theils auch durch die Verwandtschaft des Zinnoxyds zu den Pigmenten. Man bedienet sich auch des oxydirt-salzsauren Zinnes mit Nutzen in der Färberei.

§. 3391.

Die Flußsäure löst, nach Scheele, das metallische Zinn nicht auf, sondern nur das oxydirte. Die Auflösung schmeckt metallisch und enthält das flußsaure Zinn (*Fluate d'etain.* Stannum fluoricum). Scheele erhielt es nicht in Krystallen, sondern nur in gallertartiger Gestalt — weil die Säure mit Kieselerde verunreiniget war. Uebrigens hat man ein reines, flußsaures Zinn noch nicht dargestellt.

§. 3392.

Das boraxsaure Zinn (*Borate d'etain.* Stannum boracicum) verdient erst noch eine nähere Prüfung. Reine Boraxsäure greift das metallische Zinn nicht an, aber wohl das unvollkommen oxydirte. Die Auflösung schießt in kleinen, körnigen Krystallen an. Sonst kann man ein boraxsaures Zinn erhalten, wenn man die Lösung des salzsauren Zinnes mit gesättigtem, boraxsauren Natrum versetzt. Der weiße Niederschlag

schmelzt

schmelzt im Feuer zu einer undurchsichtigen, glasartigen Masse.

§. 3393.

Die Tafel, welche die Verwandtschaften der Säuren zu dem Zinnoxyde darstellt, bedarf noch einer genauen Berichtigung, da man hierbei nicht auf die Stufe der Oxydation des Metalles Rücksicht genommen hat. Die Säuren sind in folgender Reihe aufgestellt: Salzsäure, Korksäure, Schwefelsäure, Sauerkleesäure, Weinsteinsäure, Arseniksäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Bernsteinsäure, Flußsäure, Citronensäure, Essigsäure, Boraxsäure, Blausäure.

Zinn und einige andere Körper.

§. 3394.

Wenn das metallische Zinn bei dem Zugange der Luft mit dem im Wasser gelösten ätzenden Kali oder Natrum gekocht wird, so erfolgt wirklich eine Auflösung. Noch besser aber löset sich das Zinnoxyd, sowohl das vollkommene, als auch das unvollkommene auf. Legt man in diese Auflösung ein Kupferblech, so findet man es nach einiger Zeit mit metallischem Zinn überzogen.

Trommsdorff §. 348.

§. 3395.

Auch das Baryt- und Stronthianwasser lösen im Kochen das Zinnoxyd auf, selbst das Kalkwasser, doch sind diese Verbindungen schwerlöslich und fallen zu Boden. — Das Ammoniak scheint auf das metallische Zinn nicht zu wirken, löset aber das Zinnoxyd reichlich auf und liefert damit Krystalle. Alle Verbindungen der Alkalien mit Zinnoxyd werden durch Säuren zersetzt. — Ob die mit Kohlenstoffsäure gesättigten Alkalien auf das Zinn und dessen Oxyde wirken, verdient erst noch untersucht zu werden. Das gemeine, kohlenstoffsaure Kali löset zwar das Zinnoxyd auf, da es aber auch ätzendes Kali enthält, so ist dieses vielleicht der Grund, warum die Auflösung erfolgt.

§. 3396.

Die ätherischen und die fetten Oele greifen das metallische Zinn keineswegs an, allein letztere verbinden sich mit dem unvollkommenen Zinnoxyde unter dem Kochen zu pflasterartigen Massen. - Aether und Alkohol wirken weder auf das metallische, noch auf das oxydirte Zinn.

§. 3397.

Die reinen Erden wirken nicht auf das metallische Zinn, allein mit dem Zinnoxyde lassen sie sich durch Schmelzen verbinden. Setzt man das Zinnoxyd den Glasflüssen zu, so macht es sie undurchsichtig.

§. 3398.

Die schwefelsauren Salze werden durch Schmelzen mit metallischem Zinne zersetzt. Schmilzt man, nach Fourcroy, schwefelsaures Kali und Zinn in einem Schmelztiegel zusammen, so erhält man eine grünliche Masse, die keinen metallischen Glanz besitzt, und ein wahres zinnhaltiges Schwefelkali (*Sulfure de potasse Stannifére*) ist.

§. 3399.

Die salpetersauren Salze, vorzüglich das salpetersaure Kali, wirken auf trocknem Wege sehr stark auf das metallische Zinn. Wenn man einen Theil feine Zinnfeile mit 2 bis 3 Theilen trocknem, salpetersauren Kali vermengt und nach und nach in einen glühenden Schmelztiegel trägt, so entsteht eine Detonation mit einer glänzend, weißen Flamme und das Zinn oxydirt sich vollkommen. Nach beendigter Arbeit findet man eine sehr weiße Masse, die aus Kali und Zinnoxyd besteht. Uebergießt man sie mit kochendem Wasser, so löst sich das Kali und nimmt einen Theil des Oxydes auf, das andere Oxyd bleibt auf dem Filtro zurück, und wird gewöhnlich weiße Zinnasche genannt und in verschiedenen Künsten als Poliermittel mit Nutzen angewendet. Die filtrirte Flüssigkeit enthält auch einen kleinen Antheil salpetersaures Ammoniak, das durch die Zerlegung der Salpetersäure und des Wassers

sich gebildet hat. Auch das graue Zinnoxyd zersetzt das salpetersaure Kali in der Hitze.

§. 3400.

Das salzsaure Ammoniak wird auf trocknem Wege zersetzt, wenn man es mit Zinn destillirt; man erhält eine Menge Wasserstoffgas und ätzendes Ammoniak; die Zerlegung erfolgt aber nicht vollständig. Digerirt man hingegen Zinnfeile mit einer Lösung des salzsauren Ammoniaks in Wasser, so löset sich ein Theil des Zinnes auf.

§. 3401.

Das oxydirt-salzsaure Kali wirkt auf das metallische Zinn sehr heftig. Schlägt man ein Gemenge von Zinnfeile und diesem Salze auf dem Hammer mit einem Ambos, so erfolgt ein heftiger Knall und ein lebhaftes Licht. Ein Gemenge aus drei Theilen oxydirt-salzsaurem Kali und einem Theile Zinnfeile läßt sich durch eine glühende Kohle entzünden und brennt sehr lebhaft. Stellt man den Versuch in verschlossenen Gefäßen an so erhält man hierbei ein sehr reines Zinnoxyd, denn das Salz wird blos in gemeines, salzsaures Kali verwandelt, das sich durch Wasser vom Oxyde abscheiden läßt, ohne daß es etwas davon auflöset. Dieser Versuch könnte daher dienen, den Sauerstoffgehalt des Zinnoxydes mit Genauigkeit zu bestimmen.

§. 3402.

Der Schwefel giebt mit dem Zinn eine Verbindung, die etwas schwer schmelzt, und bei dem Erkalten breite und flache Nadeln bildet. Wirft man den Schwefel auf das geschmolzene Zinn, so entsteht eine lebhafte Erhitzung und der Schwefel entzündet sich. Dasselbe erfolgt auch, wenn man einen Theil Schwefel mit 3 Theilen Zinnfeile vermengt und in einem Glase zusammenschmilzt. Das Schwefelzinn (*Sulfure d'etain*. Stannum sulphuratum) ist stahlgrau von Farbe, spröde, hat einen metallischen Glanz, und enthält höchstens 0,20 Schwefel. — Digerirt man es mit Salzsäure, so löst diese das Zinn auf, es entwickelt sich hydrothionsaures Gas und der Schwefel bleibt zurück.

§. 3403.

Obgleich das metallische Zinn nur sehr wenig Schwefel mit sich verbinden kann, so nimmt doch das oxydirte eine größere Menge davon auf und liefert damit ein sehr merkwürdiges Präparat, das man Musivgold nennt. Man verfertiget dieses Musivgold seit Kunkels Zeiten, indem man eine Mischung von gleichen Theilen reinen Zinn, das nicht bleihaltig ist, Quecksilber, salzsaurem Ammoniak und Schwefel in einer Retorte erhitzt. Woulfe verbesserte dieses Verhältniß und nahm auf 12 Theile Zinn, 8 Theile Quecksilber, 7 Theile Schwefelblumen und

drei Theile salzsaures Ammoniak. Zuerst wird das Zinn geschmolzen, dann das Quecksilber hineingerührt, und nun das entstandene Amalgama mit dem Schwefel und dem salzsauren Ammoniak in einer steinernen Reibschaale innigst und genau zusammengerieben. Das Gemenge wird alsdann in einen geräumigen Kolben gebracht, der davon nur bis zur Hälfte erfüllt werden darf, dieser in einen Schmelztiegel auf Sand gesetzt und soweit damit umschüttet, daß das Gemenge bedeckt ist, und alsdann in einen Windofen gestellt. Man giebt anfangs gelindes Feuer, und wenn sich keine weiße, nach Schwefel riechende Dämpfe mehr entwickeln, verstärkt man das Feuer bis zum Glühen des Sandes. Man erhält das Feuer nach dem Verhältniß der Masse mehrere Stunden lang. Ist die Arbeit gut von statten gegangen, so findet man, nach Beendigung derselben, in der Wölbung des Kolbens etwas salzsaures Zinn und Zinnober, und auf dem Boden eine blättrige, schlüpfrig anzufühlende Masse von einem starken Goldglanze, die das Musivgold ist. Man muß sich sehr für einem zu starken Feuersgrade hüten, weil sonst das Musivgold zusammenschmolzt, und sich in gemeines Schwefelzinn (S. 3402.) verwandelt.

Experiments te shew the nature of aurum mosaicum, by Mr. *Peter Woulfe*; in den *philos. Transact.* Vol. LXI. P. I. S. 114. Ueber die beste Art das Musivgold zu bereiten, von Herrn M. de Boullon; aus dem *Journ. des Sçavans* 1792. Ocbr. übers. in von

Crells chem. Annal. 1793. Band I. S. 89. ff.

§. 3404.

Nach Pelletiers Versuchen besteht das Musivgold aus vollkommenem Zinnoxyde und Schwefel, und würde daher richtiger Schwefelzinnoxyd, oder oxydirtes Schwefelzinn (*Oxide d'etain sulfuré*) genannt werden. Fourcroy vermuthet, daß es auch Hydrothionsäure in seiner Mischung enthalte. Die Entstehung des Musivgoldes in dem vorhin angegebenen Proceße läßt sich, nach Pelletier, auf folgende Art erklären. Das Quecksilber, womit man das metallische Zinn verbindet, dienet blos zur höchst feinen Zertheilung des Zinnes, das salzsaure Ammoniak aber bewirkt die Oxydation desselben, so daß es nun als Zinnoxyd die gehörige Menge Schwefel in sich nehmen kann, um Musivgold darzustellen. Bei der Einwirkung des Zinnes auf den salzsauren Ammoniak, wird es durch die Säure, oder vielmehr das Krystallisationswasser dieses Salzes oxydirt, und es entweicht Wasserstoffgas, das Zinnoxyd tritt mit der Salzsäure in Verbindung, das Ammoniak hingegen wird frey, und ein Theil desselben entweicht mit dem Schwefel als Schwefelammoniak. Endlich entweicht auch die Salzsäure und verflüchtiget etwas Zinn, das Quecksilber verbindet sich mit einem Theile Schwefel zum Zinnober, und das rückständige Zinnoxyd giebt nun mit dem übrigen Schwefel Musivgold. In dem Sublimate findet man

gewöhnlich auch einen Theil unzersetztes salzsaures Ammoniak.

Diverses experiences sur la combinaison de l'étain avec le souffre, par M. *Pelletier*; in den Annal. de chim. T. XIII. S. 280. ff. übersetzt in von Crells chem. Annal. 1797. B. I. S. 46.

§. 3405.

Das Musivgold unterscheidet sich vom Schwefelzinn nicht nur dadurch, daß sich das Metall als Oxyd darinne befindet, sondern auch durch ein größeres Verhältniß von Schwefel. Nach Pelletier enthalten 100 Theile Musivgold 60 Theile Zinnoxyd und 40 Theile Schwefel. Schmilzt man es für sich allein in einer Retorte, so entwickelt sich schwefligte Säure, und verwandelt sich in Schwefelzinn. Der Sauerstoff des Zinnoxydes verbindet sich hierbei mit dem Schwefel zur schwefligten Säure, ein anderer Theil Schwefel aber, der von dem desoxydirten Metalle nicht mehr gebunden werden kann, sublimirt sich.

§. 3406.

Wenn man das Musivgold mit Kohle destillirt, so wird es ebenfalls zersetzt. Man erhält kohlenstoffsaures Gas und Hydrothionsäure, ein Theil Schwefel sublimirt sich und der Rückstand ist Schwefelzinn, mit Kohle vermengt.

§. 3407.

Die Salzsäure, welche sehr gut auf das Schwefelzinn wirkt (§. 3402.) läßt das Musivgold unverändert, und macht nur dessen Farbe etwas lebhafter. Auch andere Säuren, die oxydirte Salzsäure ausgenommen, wirken eben so wenig auf das Musivgold. Auch wird es vom reinen Wasser weder aufgelöst, noch verändert.

§. 3408.

Wenn man das Musivgold mit reinem Kali zusammenschmilzt, so erhält man ein zinnhaltiges Schwefelkali. Bei dem Glühen des Musivgoldes im offnen Feuer verbrennt der Schwefel, und es bleibt ein Zinnoxyd zurück, das sich durch kohligtes Kali (schwarzen Fluß) im heftigen Feuer wieder herstellen läßt.

§. 3409.

Pelletier hat noch verschiedene andere Methoden ausfindig gemacht, um das Musivgold zu bereiten. So erhält man dasselbe, wenn man acht Theile gemeines Schwefelzinn mit drei bis vier Theilen Salpetersäure übergießt und die Flüssigkeit bis zur Trockne abdunstet, hierauf mit 5 bis 6 Theilen Schwefel zusammenreibt und aus einer Retorte destillirt. Es geht schwefligtsaures Gas und etwas Schwefel über und der Rückstand ist Musivgold. Die Salpetersäure verwandelt bei diesem Prozeß das Zinn in vollkommenes

Zinnoxyd. — Man kann auch 6 Theile gemeines schwefelhaltiges Zinn, und 4 Theile Schwefel zusammen pulvern, mit $5\frac{3}{4}$ Theilen konzentrirter Schwefelsäure übergießen, langsam destilliren und zuletzt die Retorte bis zum schwachen Glühen erhitzen; es entwickelt sich schwefligte Säure, etwas Schwefel, und der Rückstand ist Musivgold. — Oder man vermengt 6 Theile vollkommenes, weißes Zinnoxyd mit 4 Theilen Schwefel und destillirt es behutsam aus einer Retorte, es entwickelt sich etwas schwefligte Säure und Schwefel, und der Rückstand ist Musivgold. Unvollkommenes Zinnoxyd und Schwefel geben kein Musivgold — Endlich kann man auch Musivgold erhalten, wenn man gleiche Theile Schwefelzinn, Schwefel und salzsaures Ammoniak, oder gleiche Theile Zinnfeile, Schwefel und Salmiak destillirt.

§. 3410.

Brugnatelli beschrieb neuerdings eine neue Methode das Musivgold zu bereiten, die van Mons auf folgende Art verbessert hat. Man nimmt ein vollkommenes Zinnoxyd, das man durch Detonation des Zinnes mit Salpeter erhält, und sättiget es mit Salzsäure und zersetzt diese Auflösung durch Schwefelkali. Der Niederschlag wird ausgewaschen und im Feuer in einer Phiole, oder in übereinandergesetzten Medicingläsern stark erhitzt, worauf man ein schönes Musivgold findet.

Brugnatelli in den *Annali di chimic.* T. XV. S. 200. Van Mons in Scherers allgem. Journ. d. Chemie. B. III. S. 255. ff.

§. 3411.

Das Schwefelkali löset auf trocknem Wege das metallische Zinn auf, und die Verbindung ist im Wasser löslich, wenn genug Schwefelkali dabei befindlich ist. Säuren schlagen daraus ein Schwefelzinn, das Hydrothionsäure enthält, nieder. Legt man ein Stück metallisches Zinn in eine Lösung des Schwefelkali, so läuft es bald auf der Oberfläche schwarz an.

§. 3412.

Mit dem Phosphor läßt sich das metallische Zinn ebenfalls verbinden. Wirft man auf das fließende Zinn Phosphor, so vereinigen sich beide und bilden ein Phosphorzinn (*Phosphur d'etain.* Stannum phosphoratum), welches aus 18 Theilen Zinn und 20 Theilen Phosphor bestehet. Diese Verbindung hat eine silberweiße Farbe, ist so weich, daß sie sich mit dem Messer schneiden läßt, krystallisirt bei dem Erkalten und hat ein blättriges Gewebe. Auf glühenden Kohlen verbrennt der Phosphor wieder mit seiner gewöhnlichen Flamme.

Zinn und andere Metalle.

§. 3413.

Das Zinn macht die geschmeidigsten Metalle spröde und zerbrechlich. Gold und Zinn fließen leicht zusammen und geben ein sehr sprödes Gemische, und auch schon eine kleine Menge von Zinn, oder der Dampf desselben benimmt einer großen Menge Gold seine Geschmeidigkeit. Das mit Zinn versetzte Gold wird durch das Schmelzen bei dem Zugange der Luft nicht wieder geschmeidig, weil ein Theil Zinn durch das Gold für der Oxydation geschützt wird; allein auf der Kapelle läßt sich das Zinn wieder abtreiben, zwar nicht mit Blei, aber doch mit Wißmuth. Wenn man hingegen das zinnhaltige Gold mit ätzendem, salzsauren Quecksilber unter einer gutziehenden Esse zusammenschmilzt, so wird das Zinn vollkommen verflüchtiget und das Gold erhält seine Geschmeidigkeit wieder. Bei dieser Arbeit hat man sich aber für den gefährlichen Dämpfen sehr wohl in Acht zu nehmen.

§. 3414.

Wenn man in eine gesättigte Goldauflösung einen Streifen Zinn legt, so zeigt sich um denselben bald eine purpurfarbene Trübung, die sich allmählig weiter verbreitet. Endlich setzt sich ein dunkel-purpurfarbenes Pulver zu Boden, das ein Niederschlag aus Goldoxyd und Zinnoxyd ist, und mineralischer Pur-

pur, oder Goldpurpur des Cassius genannt wird. Man erhält diesen Niederschlag noch schöner, wenn man eine frisch bereitete, gesättigte Auflösung des Zinnes in salpetrigtsaurer Salzsäure mit einer ebenfalls saturirten Goldauflösung in demselben Auflösungsmittel bei einer starken Verdünnung mit Wasser vermischt.

§. 3415.

Die Verfertigung eines schönen Goldpurpurs hängt von mancherlei Umständen ab: es sind dazu sehr reine Materialien, gesättigte Auflösungen und eine starke Verdünnung mit Wasser erforderlich; vorzüglich ist es nöthig, daß die Zinnauflösung das Zinn in höchst unvollkommen oxydirtem Zustande enthalte. Lentin hat neuerdings einen Vortheil bekannt gemacht, durch den man immer einen gleichförmigen Purpur bereiten kann, welcher im Folgenden besteht: anstatt daß man das Zinn in einer Mischung von salpetrigtsaurer Salzsäure auflöst, löset man es in reiner Salzsäure auf, welches nur sehr wenig Zeit erfordert, weil man hierbei Wärme anwenden kann, ohne daß das Zinn stärker oxydirt wird. Nun setzt man zu diesem salzsauren Zinn so lange Salpetersäure, bis ein Tropfen desselben mit etwas verdünnter Goldauflösung eine schöne Purpurfarbe hervorbringt. Einige Proben mit kleinen Portionen von beiden Auflösungen bestimmen bald das Verhältniß von Salpetersäure, bei welchem der Niederschlag die voll-

kommenste Farbe erhält. Ist nun dieser Punkt ausfindig gemacht, so werden beide Auflösungen gehörig mit Wasser verdünnt und von der Zinnauflösung so lange in die Goldauflösung getröpfelt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; dann wird die Flüssigkeit vorsichtig abgegossen, und der Rückstand, nachdem er gehörig mit Wasser abgegossen worden ist, getrocknet.

Sol sine veste, oder dreyßig Experimente, dem Golde seinen Purpur auszuziehen, von J. C. O. Augsb. 1684. Io. Chr. Polyc. *Erxleben*, observat. chemic. de purpura minerali; in den nov. comment. soc. reg. Götting. T. V. S. 107. und in dessen phys. chem. Abhandl. B. I. S. 293. ff. Etwas über den Mineralpurpur; von Aug. Gottfr. Ludwig Lentin, in Scherer's allg. Journ. d. Chemie Th. III. S. 30. ff.

§. 3416.

Die salpetrigtsaure Salzsäure löst den Goldpurpur auf, daher muß auch bey der Bereitung desselben die Flüssigkeit sehr mit Wasser verdünnt seyn. Er besteht aus unvollkommenem Goldoxyde, und vollkommenen Zinnoxyde, und das Gold läßt sich daher nicht durch Amalgamation mit Quecksilber ausziehen. Es muß aber doch auf der niedrigsten Stufe der Oxydation stehen, weil es sich auch nicht in gemeiner Salzsäure auflösen läßt. — Mit Glasflüssen läßt sich der Goldpurpur im Feuer zusammenschmelzen und ertheilt ihnen eine rothe Farbe. Er wird daher häufig in der

Porcellain- und Emailmahlerey gebraucht, und zur Verfertigung des rothen Glases (künstlicher Rubin) angewendet.

§. 3417.

Wenn ein schöner Goldpurpur entstehen soll, so muß das Gold mit einem bestimmten Verhältniße von Sauerstoff mit dem Zinne von einem ebenfalls bestimmten Grade der Oxydation verbunden seyn. Hieraus läßt sich die Entstehung des Goldpurpurs erklären. Zuerst muß das Zinn mit etwas Oxygen verbunden seyn; während der Auflösung in Salzsäure wird es nun zwar oxydirt, aber noch nicht hinreichend, daher ist noch ein kleiner Zusatz von Salpetersäure nöthig. Denn wenn man blos salzsaures Zinn in eine Goldauflösung tröpfelt, so entsteht zwar auch ein Niederschlag, der aber nur schwarzbraun von Farbe ist. So wie nun durch den Zusatz von Salpetersäure dem Zinne mehr Sauerstoff mitgetheilt wird, erhält das damit entstandene Präparat eine hellere Farbe, bis es endlich bei dem gehörigen Verhältniße die Farbe des Purpurs annimmt. Soll das Zinn diese Farbe mit dem Golde hervorbringen, so darf es aber auch noch nicht vollkommen mit dem Sauerstoffe gesättiget seyn, sondern muß dem Golde noch einen Theil desselben entreissen können. Deshalb giebt, das oxydirt salzsaure Zinn mit der Goldauflösung keinen Purpur. Kömmt nun die gehörig zubereitete Zinnauflösung zur Goldauflösung, so

nimmt das unvollkommene Zinnoxyd etwas Sauerstoff aus dem Goldoxyde in sich, das nun dadurch purpurfarbig wird und in Verbindung mit dem Zinnoxyde zu Boden fällt. — Uebrigens giebt eine jede Goldauflösung mit jeder Zinnauflösung, die das Zinn im unvollkommen oxydirten Zustande enthält, einen ähnlichen Niederschlag, der freilich nicht immer gleich schön ausfällt.

§. 3418.

Zinn und Platina lassen sich durch Schmelzen sehr leicht verbinden, gleiche Theile geben ein nicht strengflüssiges, aber sehr hartes und sprödes Gemische von dunkler Farbe und groben Korne. Zwölf Theile Zinn und ein Theil Platina geben ein Gemische, das noch dehnbar ist, aber ein grobes Korn besitzt. — Aus der Auflösung in salpetrigtsaurer Salzsäure schlägt das metallische Zinn die Platina als ein rothbraunes Pulver nieder, und auch das salzsaure Zinn bringt einen gleichen Niederschlag hervor.

§. 3419.

Die Dehnbarkeit des Silbers geht bei seiner Verbindung mit dem Zinn ebenfalls verlohren, und schon der Dampf des Zinnes macht das Silber spröde und brüchig. Man kann das Zinn nur mit Mühe durch Abtreiben mit Wißmuth von dem Silber abscheiden, und das Silber erhält seine Geschmeidigkeit weit leichter,

leichter, wenn man es mit ätzendem, salzsauren Quecksilber schmilzt. — Aus der Auflösung in Salpetersäure wird das Silber durch das Zinn zwar metallisch niedergeschlagen, aber zu gleicher Zeit fällt auch Zinnoxyd zu Boden. Das salzsaure Silber wird durch das Zinn auf nassem und trocknem Wege zerlegt. Dem Schwefel und dem Schwefelkali ist das Zinn ebenfalls näher verwandt, als das Silber.

§. 3420.

Quecksilber und Zinn verbinden sich vorzüglich leicht mit einander, und es ist nicht einmal Wärme nöthig, um diese Verbindung hervorzubringen. In der Wärme läßt sich aber noch mehr Zinn mit dem Quecksilber verbinden, als wie in der Kälte, und auch schneller. Man läßt zu dem Ende erst das Zinn schmelzen, und setzt nachher das Quecksilber unter Umrühren hinzu. Dieses **Zinnamalgama** krystallisirt oft, und bildet glänzende dünne Blätter. Seine Konsistenz ist sehr verschieden, nach der Menge des Quecksilbers, die sich darinne befindet.

Zum Belege hohler gläserner Kugeln bedienet man sich eines Amalgama aus 1 Theile Zinn, eben so viel Blei und eben so viel Wißmuth und 2 Theilen Quecksilber. Auch das Belege der gewöhnlichen Spiegel ist ein Zinnamalgama.

§. 3421.

Das Zinn scheidet das Quecksilber aus den Säuren ab. Wenn man metallisches Zinn mit ätzendem, salz-

sauren Quecksilber einer Destillation unterwirft, so tritt das Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff an das Zinn ab und verwandelt es in vollkommenes Zinnoxyd, das nun mit der Salzsäure als eine dampfende, flüchtige Flüssigkeit übergeht, die man sonst Libarischen Zinngeist nannte, und die nichts anders ist als eine Auflösung des vollkommenen Zinnoxydes in höchst wasserfreier Salzsäure; man hat ihr daher den Namen wasserfreies oxydirt-salzsaures Zinn gegeben, und in der That ist es von dem oben angeführten oxydirt-salzsauren Zinne auch nur durch die größere Konzentration verschieden. Die Säure prädominirt in demselben nicht, sondern ist vollkommen mit dem Zinnoxyde gesättiget.

§. 3422.

Man bereitet diese Flüssigkeit, indem man ein Amalgama aus vier Theilen Zinn und eben so viel Quecksilber mit gleichviel ätzenden, salzsauren Quecksilber einer Destillation unterwirft. Man setzt deswegen das Quecksilber hinzu, um das Zinn besser zertheilen und mit dem ätzenden, salzsauren Quecksilber durch Reiben vermengen zu können. Anfangs giebt man gelindes Feuer, wobei eine farbenlose Flüssigkeit übergeht, dann aber steigt auf einmal mit einer Art von Explosion ein Dampf auf, der sich allmählig zu einer Flüssigkeit verdichtet, die an der Luft einen häufigen, schweren, weißen Dampf ausstößt. Gegen das Ende

der Destillation steigt eine noch dichtere Flüssigkeit über, die man Zinnbutter nennt, die aber nur durch eine größere Konsistenz von der vorigen verschieden ist. In der Retorte findet man das wiederhergestellte Quecksilber, das auch wohl bei fortgesetzter Destillation mit übergeht, und Zinnamalgama, das öfters krystallisirt ist, nebst etwas Zinnoxyd, das noch etwas Salzsäure enthält, und sonst unschicklicher Weise Hornzinn genannt wurde. Bisweilen sublimirt sich auch etwas mildes, salzsaures Quecksilber.

I. M. *Hoffmann* in den *Epherem. natural. curios.* Dec. III. ann. II. 1694. obs. 209. S. 226. I. Fr. *de Machy* in den *nov. act. acad. natur. cur.* T. IV. S. 60. *Pelletier* a. a. O. S. 3372.

§. 3423.

Eine genaue Untersuchung des rauchenden, oxydirtsalzsauren Zinn's hat Adet angestellt, wobei sich manche merkwürdige Erscheinungen zeigten. Als dieser Chemiker die rauchende Flüssigkeit mit Wasser vermischte, so entstand eine Erhitzung, und es entwickelte sich Stickstoffgas. Der Ursprung desselben ist schwer zu erklären, und leitet auf die Vermuthung, daß der Stickstoff ein Bestandtheil der Salzsäure sey. Es fragt sich indessen hierbei: ob dieses Gas auch wirklich Stickstoffgas und nicht eine besondere Gasart war. Vermischte er 0,33 Theile Wasser mit 1,00 Theilen dieser Flüs-

sigkeit, so bildete sie einen festen Körper, der im Feuer schmolz und in der Kälte gerann. Das mit mehrerem Wasser verdünnte, rauchende, oxydirt-salzsaure Zinn löste einen neuen Antheil Zinn auf, ohne daß sich dabei Wasserstoffgas entband, und die Flüssigkeit verwandelte sich in gemeines, salzsaures Zinn. Diese Erscheinung läßt sich leicht erklären: das vollkommene Zinnoxyd in der rauchenden Flüssigkeit giebt nähmlich einen Theil seines Sauerstoffs an das metallische Zinn ab, und kehrt dadurch in den Zustand eines unvollkommenen Oxydes zurück, indem das metallische Zinn in denselben Zustand versetzt wird. Da nun das unvollkommene Oxyd weniger Salzsäure zur Auflösung nöthig hat, als das vollkommene, so ist es leicht begreiflich, daß die vorhandene Säure zur Auflösung hinreichend ist. Es ist hier also ganz der Fall, wie bei dem milden und ätzenden salzsauren Quecksilber.

Extrait d'un Mém. sur le muriate fumant d'étain, ou Liquer fumante de Libavius, par Ms. *Adet*; in den Annal. de chim. T.I. übers. in von Crells chem. Annalen 1792. B.I. S. 60. ff.

§. 3424.

Der Alkohol schlägt aus dem oxydirten, salzsauren Zinn das Oxyd reichlich nieder, und beide erwärmen sich. Courtanvaux erhielt bei der Destillation der

Mischung einen leichten Salzäther, eine Erfahrung, die Klaproth in neuern Zeiten wieder bestätiget hat, und die wir schon oben (§. 2374. 2375.) abgehandelt haben. Dieser Aether ist keineswegs zinnhaltig, wie Gren glaubte, wenn er nur sorgfältig bereitet ist.

§. 3425.

Der Schwefel ist dem Zinne näher verwandt, als dem Quecksilber, destillirt man daher metallisches Zinn mit Zinnober, so geht metallisches Quecksilber über, und im Rückstande bleibt Schwefelzinn. Destillirt man hingegen gleiche Theile Schwefelzinn und rothes Quecksilberoxyd in einer Retorte, so bleibt im Rückstande Musivgold, mit grauem Zinnoxyde vermengt.

§. 3426.

Das Blei läßt sich mit dem Zinne vorzüglich leicht verbinden, und letzteres wird dadurch leichtflüssiger, ohne etwas von seiner Geschmeidigkeit zu verliehren. Man bedient sich daher dieser Versetzung gewöhnlich zur Verarbeitung zu mancherlei Gefäßen und Geräthschaften. Da aber die leichte Auflöslichkeit des Bleies in den Säuren diese Versetzung zum Gebrauch als Küchengeschirr gefährlich macht, so sollte man sie gar nicht vornehmen, sondern blos reines Zinn verarbeiten. Vauquelin hat zwar neuerdings durch Versuche eine Mischung beider Metalle auszumitteln gesucht, in welchen das Blei nicht sehr angegriffen wird, und glaubt,

es in dem Verhältniße von 18 Theilen Blei zu 32 Theilen Zinn gefunden zu haben: allein vollkommen ist man auch hierbei nicht für der Auflöslichkeit des Bleies gesichert.

In den mehresten Ländern schreiben die Gesetze ein bestimmtes Verhältniß des Bleies zum Zinn vor, gewöhnlich ist es wie 1 : 6. Selten wird es aber von den Zinnarbeitern beibehalten, denn sie geben gewöhnlich noch einen größern Bleizusatz.

Vauquelin in den *Annal. de chim.* T. XXXII. S. 243. ff.

§. 3427.

Um auszumitteln, wie viel Blei mit dem Zinn verbunden sey, bedient man sich der hydrostatischen Probe, oder der sogenannten Gußprobe. Sie gründet sich auf das verschiedene specifische Gewicht des Bleies und des Zinnes, und auf die darauf beruhende Ungleichheit der absoluten Gewichte bei gleichem Volum. Man gießet das zu prüfende Zinn in eine Kugel von bestimmter Größe und vergleicht damit das Gewicht einer eben so großen Kugel vom feinsten Zinn. Da sich aber das specifische Gewicht der Metalle bei der Zusammenschmelzung ändert, und diese Veränderung in den verschiedenen Verhältnissen verschieden ist, und nicht mit der Rechnung übereinstimmt, so muß man diese verschiedene Aenderung durch unmittelbare Erfahrungen bestimmen. Bergenstierna hat hierüber eine sehr vollständige Tafel geliefert. — Allein diese Pro-

be wird nicht immer mit Sicherheit angestellt werden können, weil das Zinn, ausser dem Blei, auch noch andere Metalle, z. B. Wismuth, Zink u. a. enthalten kann. Auch werden die Kugeln, wenn sie in einer verschiedenen Temperatur gegossen werden, nicht immer eine gleiche Ausdehnung erhalten.

Ein Mittel, durch Verhältniß des Gewichts und Raumes gegen einander zu finden, wie viel Blei unter dem Zinne ist; von H. Th. Scheffer; in den schwed. Abhandl. vom Jahre 1755. B. XVII. S. 134. Anmerkung über die Gußprobe auf Blei und Zinn, von Apel Bergenstierna; in Crells neuest. Entdeckung. Th. VIII. S. 162. übers. aus den neuen schwed. Abh. B. I. 1780. S. 156. ff.

§. 3428.

Sicherer ist die Zinnprobe auf nassem Wege, die man am besten auf folgende Art anstellt: man übergießt das zu untersuchende Zinn mit seinem doppelten Gewichte konzentrirter Salpetersäure, es wird bald alles mit vieler Heftigkeit und Hitze in ein weißes Oxyd verwandelt werden, das man über dem Feuer noch stark austrocknet. Dieses wird nun mit vielem destillirten Wasser ausgewaschen, gut getrocknet, ausgeglühet und gewogen. Da 100 Theile reines Zinn durch Oxydation mit Salpetersäure, nach dem völligen Auswaschen und Ausglühen 114 Theile vollkommenes Zinnoxyd liefern, so läßt sich leicht der Gehalt des reinen Zinnes

finden. Sonst darf man auch nur in das Auflösungswasser eine Zinkstange stellen, wodurch das Blei in metallischer Gestalt niedergeschlagen wird, und nun gewogen werden kann. Die Probe gründet sich darauf, daß das Zinn durch die Salpetersäure so oxydirt wird, daß es unauflöslich wird, das entstandene salpetersaure Blei hingegen sich im Wasser löset. Wenn dieser Versuch aber gut von statten gehen soll, so muß die Salpetersäure sehr rein seyn, und darf keine Salzsäure enthalten. — Die Probe, welche Bayen und Cherlard vorgeschlagen haben, kömmt mit oben beschriebenen überein.

Recherches chimiques sur l'étain, faites par ordre du gouvernement, par MM. *Bayen* et *Cherlard* à Paris 1781. 8. *Bergman* opusc. phys. chem. Vol. II. S. 436. ff.

§. 3429.

Ob sich nun gleich die Menge des Bleies bestimmen läßt, womit das Zinn versetzt ist, so ist doch noch kein Mittel bekannt, die Trennung dieser beiden Metalle auf eine vortheilhafte Art vorzunehmen. — Merkwürdig ist es, daß Blei, dem Zinne zugesetzt, eine leichtere Oxydation beider Metalle in der Hitze bewirkt.

Das mit Blei vermischte Zinnoxyd ist die Grundlage des weissen Schmelzglases oder der Emaile. Um es zu verfertigen, oxydirt man gewöhnlich 20 Theile Blei mit 6 Theilen Zinn, und setzt es zu 20 Theilen reiner Kieselerde und zwei Theilen Kali.

§. 3430.

Das Blei schlägt das Zinn aus der Auflösung in Salzsäure metallisch nieder, zugleich aber fällt auch salzsaures Blei zu Boden. Das Schwefelzinn wird durch Blei nicht zersetzt, vielmehr zersetzt das Zinn das Schwefelblei. Man kann aber den Schwefel doch nicht mit Vortheil benutzen, um dadurch das Blei vom Zinne abzusondern, weil die Scheidung nur sehr unvollständig vor sich gehet.

§. 3431.

Mit dem Wißmuthe geht das Zinn sehr leicht eine Verbindung ein, es wird dadurch spröder aber auch leichtflüssiger. — Das leichtflüssigste Gemisch erhält man, nach d'Arcet, wenn man 8 Theile Wißmuth, fünf Theile Blei, und drei Theile Zinn zusammenschmilzt. Dieses Gemische schmelzt schon im kochenden Wasser und wird so flüssig, wie Quecksilber. Es ist spröde, aber nicht hart, auf den Bruche körnigt, und oxydirt sich auf der Oberfläche an der Luft sehr bald. Das Verhältniß, welches Rose vorschreibt, besteht in 2 Theilen Wißmuth, 1 Theile Zinn und eben so viel Blei; ich habe gefunden, daß dieses Gemische noch schneller fließt.

d'Arcet in *Rozier's observ. sur la phys.* Tom. IX. S. 217. Valentin Rose Abhandlung von der Vermischung einiger Metalle, welche in kochendem Wasser die Gestalt des laufenden Queck-

silbers annehmen; im Stralf. Magaz. B. II. S. 24.

Das sogenannte Schnellloth der Orgelmacher und Zinngießer besteht ebenfalls aus einer Mischung von Zinn, Blei und Wißmuth.

§. 3432.

Zinn und Wißmuth lassen sich auf nassem Wege durch Digestion mit Salzsäure trennen, wobei sich der Wißmuth als ein schwarzes Pulver abscheidet, indem sich das Zinn auflöst. Die Scheidung erfolgt aber nicht genau, sondern ein Theil des Wißmuths löst sich mit auf. Enthält der unaufgelöste Wißmuth Arsenik, so löset man ihn in Salpetersäure auf und zersetzt die Auflösung durch Wasser.

§. 3433.

Das Zinn schlägt den Wißmuth aus seinen Auflösungen in Salpetersäure, Salzsäure und Phosphorsäure metallisch nieder, und ist auch dem Schwefel und dem Schwefelkali näher verwandt, als der Wißmuth.— Im Feuer oxydirt sich ein Gemisch von Zinn und Wißmuth sehr leicht, und schmelzt zu einem gelben, undurchsichtigen Glase, das um so undurchsichtiger ist, je größer das Verhältniß von Wißmuth ist. Das Zinn läßt sich auch durch den Wißmuth auf der Kapelle abtreiben, durch das Blei aber nicht.

§. 3434.

Nickel und Zinn verbinden sich, nach Cronstedt, und geben ein weisses Gemisch, das sich in einer hinlänglichen Hitze bei dem Zugange der Luft entzündet, und, unter einer Muffel geglühet, artige Vegetationen bildet. Das Gemisch ist übrigens sehr spröde, und scheint keine vortheilhafte Anwendung zu versprechen. Das Zinn schlägt den Nickel aus seinen Auflösungen in Säuren nicht nieder. Der Schwefel hingegen ist dem Zinn näher verwandt, als der Nickel.

§. 3435.

Mit dem Kupfer läßt sich das Zinn auch verbinden, und die daraus entstehenden Gemische sind sehr brauchbar. Die sogenannte Glockenspeise, das Glockengut, das Stückgut, die Bronze sind Verbindungen von Zinn und Kupfer. Die Verbindung ist dichter, als sie der Berechnung zu Folge seyn sollte. Je mehr Zinn mit dem Kupfer verbunden ist, desto bleicher ist die Farbe des Gemisches. Vier Theile Kupfer und ein Theil Zinn geben ein ziemlich weißes, 16 Theile Kupfer und 1 Theil Zinn ein goldgelbes Metall. Das Kupfer wird auch durch die Verbindung mit dem Zinne leichtflüssiger, härter und weniger zum Rosten geneigt.

Die verschiedenen Verhältnisse des Kupfers zum Zinn im Glockengut, Stückgut, Bronze, Bongalam, Metallspiegelkomposition u. s. w. so wie die Art ihrer Verfertigung, gehören in die angewandte Chemie.

§. 3436.

Da das Kupfer eine große Verwandtschaft zum Zinne besitzt, so läßt es sich auch damit leicht auf der Oberfläche überziehen (verzinnen), und man bedienet sich dieser Verzinnung häufig, um kupferne Gefäße für den Angriff mancherlei Substanzen zu schützen, die es leicht auflösen, auf das reine Zinn aber wenig oder gar keine Wirkung äussern. Wenn die Verzinnung aber ihren Zweck erreichen soll, so muß sie mit feinem, reinen Zinn gemacht seyn, und nicht mit bleihaltigen, wie das gewöhnlich zu geschehen pflegt. Die Oberfläche des Kupfers muß vorher sehr wohl gereiniget seyn, dann erhitzt man das Gefäß über glühenden Kohlen, streuet etwas salzsaures Ammoniak und etwas Zinn darauf und verbreitet das geschmolzene Zinn mit einer Hand voll Werg. Anstatt des salzsauren Ammoniaks streuet man auch Pech oder Terpentin auf die erhitzte Stelle, um die Oxydation zu verhüten.

§. 3437.

Kupfer und Zinn lassen sich am leichtesten durch Salpetersäure auf die vorhin angegebene Art §. 3428) scheiden, das Zinn wird dabei vollkommen oxydirt und bleibt unaufgelöst zurück, während sich das Kupfer auflöset. Die französischen Scheidekünstler, Pelletier, Vauquelin, Auguste, Diege, Jeannety, Sacquet u. a. m. haben viele Versuche angestellt, um das Zinn im Großen von dem Kupfer abzu-

scheiden, und letzteres aus dem Glockenmetalle mit Vortheil abzuscheiden — wie wir in der angewandten Chemie sehen werden.

§. 3438.

Das Zinn hat zum Schwefel und zum Schwefelkali keine so große Verwandtschaft, als das Kupfer; doch zerlegt das Kupfer das Schwefelzinn auf trocknem Wege auch nur sehr unvollständig.

§. 3439.

Wenn man salpetersaures Kupfer mit Wasser etwas feucht macht, es auf ein Blättchen dünn geschlagenes Zinn (Stanniol) streuet, nachher zusammengewickelt und platt drückt, so erhitzt es sich und bricht nach einiger Zeit mit Knall in Flammen aus. Offenbar ist hier eine disponirende Verwandtschaft im Spiele. Der Sauerstoff des Wassers und der Salpetersäure werden von dem Zinn angezogen, der Wasserstoff des Wassers hingegen wird frei, und der Stickstoff der Salpetersäure ebenfalls Das Kupfer dient wahrscheinlich nur der Salpetersäure zur Grundlage. Da sich hierbei die Capazitäten ändern, so wird eine solche Menge Wärmestoff frei, daß das Wasserstoffgas entzündet wird.

§. 3440.

Arsenik und Zinn verbinden sich sehr leicht mit einander, das Zinn wird dadurch strengflüssiger, aber

auch härter, glänzender und spröder. Auch die arsenigte Säure läßt sich mit dem geschmolzenen Zinne vereinigen, sie setzt nähmlich ihren Sauerstoff an einen Theil des Zinnes ab, oxydirt es, und geht nun mit dem noch übrigen metallischen Zinne eine Verbindung ein. In verschlossenen Gefäßen läßt sich der Arsenik vom Zinne durch bloßes Feuer allein nicht vollkommen wieder abscheiden, doch aber durch Schmelzen in offenen Tiegeln mit einem Zusatz von kohligten Kali (schwarzen Fluß). Man hat, seit Marggraf's Zeiten, angefangen zu glauben, daß in jedem Zinne Arsenik enthalten sey: allein Bayen und Cherlard's Versuche haben erwiesen, daß es mehrere Sorten von Zinne giebt, die gar keinen Arsenik enthalten, und daß selbst in dem Zinne, welches Arsenik enthält, dieser sich darinne doch nur in so geringer Menge befindet, daß seine Beimischung kaum 0,0016, ja bisweilen nur 0,0008, oder nach einem mittlern Verhältnisse 0,0012 beträgt. Das Zinn läßt also wegen seines Arsenikgehalts gar keinen Nachtheil für die Gesundheit befürchten, weil selbst Zinn, das mit 0,06 Arsenik versetzt ist, von den Thieren ohne allen Nachtheil verschlungen worden ist. — Das schwarze Pulver, was bei der Auflösung des Zinnes in Salzsäure zurückbleibt, ist nicht immer Arsenik, sondern enthält auch wohl Blei, Kupfer oder Wißmuth.

Marggraf chym. Schrift. Th. II. S. 87. f. S. 106. f. *Bayen* und *Cherlard* a. a. O. Macquers chym. Wörterb. Artik. Zinn.

§. 3441.

Mit dem Eisen läßt sich das Zinn ebenfalls verbinden, wie Bergmanns und Rinmanns Versuche bewiesen haben, wenn man Eisenfeile mit Zinn in einen, mit Kohlenstaub ausgefütterten Tiegel, und unter einer Decke von Kohlenstaub, vor einem hinlänglich starken Gebläse zusammenschmilzt. Das Zinn, welches nur wenig Eisen, z. B. 0,045 Theile enthält, ist wenig verändert; es besitzt zwar eine etwas dunklere Farbe und eine größere Härte, ist aber unter dem Hammer geschmeidig, und läßt sich mit Quecksilber amalgamiren; mit phosphorsauren Ammoniak geschmolzen, gab es eine Glaskugel, die Anfangs grün, nachher undurchsichtig und schwarzbraun wurde, zum Schmelzen Glühhitze erforderte und von dem Magnete angezogen wurde. Wenn das Eisen hingegen die Hälfte in der Mischung beträgt, so nähert sie sich mehr der Eisenfarbe, läßt sich kaum amalgamiren und sprühet im Feuer bei dem Zugange der Luft Funken.

Bergman in seinen Opusc. Vol. II. S. 471. Rinmann Geschichte des Eisens. B. I. §. 146. ff.

§. 3442.

Aus den Säuren wird das Zinn durch das Eisen metallisch niedergeschlagen, auch scheidet das Eisen den Schwefel vom Schwefelzinne ab, und ist damit näher verwandt, als das Zinn.

Auf die Verwandtschaft des Eisens zum Zinn gründet sich das so nützliche Verzinnen des Eisenblechs, der eisernen Nägel ꝛc.

§. 3443.

Die Verbindung, welche das Zinn mit dem Kobolt eingehet, ist kleinkörnig im Bruche, von Farbe bläulichweiß und unter dem Hammer dehnbar. Der Kobalt schlägt, nach Bergmann, das Zinn aus seinen Auflösungen in Säuren nieder, allein mit dem Schwefel und dem Schwefelkali ist es mehr verwandt, als der Kobalt.

Zink.

§. 3444.

Der Zink oder Spianater (Zinc. Zincum) ist ein bläulich-weißes Metall von starkem Glanze und blättrigen Gefüge, doch sind die Blätter nicht so groß, wie bei dem Wißmuthe. Das specifische Gewicht des Zinks geht von 6,862 bis 7,190.

In der Natur findet sich der Zink 1) oxydirt als Galmey, (Zinnoxyd, Eisenoxyd, Kieselerde, Thonerde) oder als Zinkspath (Zinkoxyd, Kohlenstoffsäure, etwas Eisenoxyd) 2) vererzt als schwarze, braune oder gelbe Blende (Zink, Eisen, Schwefel, Thonerde, Blei) als Zinkvitriol, (natürlicher, schwefelsaurer Zink.)

§. 3445.

Man rechnet den Zink zu den halbgeschmeidigen Metallen, d. h. er hält das Mittel zwischen den geschmeidigen

digen, und zwischen den spröden. Auf dem Ambos läßt er sich nicht zu Pulver hämmern, sondern ist dehnbar, und wenn diese gehämmerten Platten auf Streckwerke gebracht werden, so dehnen sie sich zu feinen Zinkblättchen aus, die ziemlich dünne sind und Biegsamkeit besitzen. Seine absolute Festigkeit ist aber nicht groß, denn eine parallelepipedische Zinkstange von 0, 7 Zoll dicke, zerreißt, nach Muschenbroek, von 76 bis 83 Pfunden Gewicht.

§. 3446.

Der Zink läßt sich nicht gut feilen, weil er sich wegen seiner Zähigkeit in die Zwischenräume der Feile setzt. Man verkleinert ihn daher durch das Granulieren, indem man das fließende Metall in einer hölzernen, mit Kreide ausgeriebenen Büchse heftig schüttelt. Sonst läßt es sich auch gut verkleinern, wenn man es stark erhitzt, und heiß in einem Mörser zerstößt; im erhitzten Zustande ist es nähmlich so spröde, daß das Pulver gar keine Schwierigkeit macht.

§. 3447.

Der Zink besitzt weder Geruch, noch Geschmack, auch dann nicht, wenn er erwärmt wird. Er schmelzt schon vor dem Glühen bei einer Hitze von 296° Reaumur, oder ohngefähr 700° Fahrenh. Wird er nach dem Schmelzen noch fortdauernd erhitzt, so verflüchtiget er sich, und läßt sich in verschlossenen Gefäßen sublimiren

und legt sich in metallisch , glänzenden Blättern an. Nach Mangaz krystallisirt der geschmolzene und langsam erkaltete Zink in kleinen prismatischen Nadeln. Durch Sublimation mit Kohlenpulver soll er geschmeidiger werden.

§. 3448.

Der Zink erleidet auf seiner Oberfläche in der gewöhnlichen Temperatur nur langsam eine Veränderung. Der Glanz verliehret sich, und mit der Länge der Zeit bildet sich, vorzüglich in feuchter Luft, auf der Oberfläche eine graue Rinde, die ein unvollkommenes Zinkoxyd ist. Erhitzt man den Zink über dem Feuer bei dem Zugange der Luft, so läuft er mit bunten Farben an, und wenn er schmelzt, so bildet sich auf der Oberfläche eine graue Haut, nach deren Hinwegnahme eine neue entsteht, und so verwandelt sich endlich alles in ein graues Zinkoxyd, das ohngefähr 17 Procent Gewichtszunahme hat. Dieses unvollkommene Oxyd läßt sich ziemlich leicht wieder desoxydiren, wenn man es mit 0,16 Kohlenpulver aus einer beschlagenen Retorte sublimirt.

§. 3449.

Wenn man den geschmolzenen Zink stärker erhitzt, bis er glühet, und die Luft kann auf seine Oberfläche wirken, so fängt er an mit einer glänzenden, grünlichweißen Flamme zu brennen, die der des brennenden

Phosphors sehr ähnlich ist, auch einen besondern Geruch besitzt, und das dadurch entstehende weiße Zinkoxyd verdichtet sich als ein lockeres, flockiges Gewebe. Um dieses Oxyd, das vollkommenes Zinkoxyd ist, zu gewinnen, legt man den Zink in einen runden Schmelztiegel, den man in einer schiefen Richtung in einen gut ziehenden Windofen zwischen Kohlen gestellt hat, erhitzt ihn bis zum starken Glühen, und nimmt das an dem obern Theile sich anlegende weiße Zinkoxyd mit einem eisernen Spatel heraus, so wie auch das auf der Oberfläche sitzende Oxyd. Man hat überhaupt immer darauf zu sehen, daß die Oberfläche rein sey, damit der Zugang der Luft nicht gehindert und die Operation unterbrochen werde.

Der sogenannte graue Ofenbruch oder das graue Nichts ist ebenfalls nichts anders, als ein unreines Zinkoxyd, das sich während dem Schmelzen zinkhaltiger Erze an die Wände des Ofens ansetzt und durch die Hitze zusammensintert.

§. 3450.

Das weiße, oder vollkommene Zinkoxyd ist im Feuer vollkommen feuerbeständig. Zwar scheint es anfangs, als wenn es flüchtig wäre, weil es bei seiner Entstehung sich zum Theil am obern Theile des Tiegels erhebt, und in der Luft flattert; allein dieses läßt sich leicht begreifen, weil der flüchtige Zink erst bei seiner Verdampfung brennt, und der brennende Dampf des Zinks eben die Flamme bildet. Das Zinkoxyd nimmt bei

dem Glühen eine gelbe Farbe an, wird aber bei dem Erkalten wieder weiß. Ueber den Sauerstoffgehalt des weißen Zinkoxydes stimmen die Scheidekünstler nicht mit einander überein. So giebt Beaumé nur 16 Procent an, Abich 25 Procent, und nach Guyton enthalten sie gar 61 Procent Sauerstoff. Im ausserordentlich heftigen Feuer soll sich das Zinkoxyd in ein gelbliches Glas verwandeln. In verschlossenen Gefäßen läßt es sich durch einen Zusatz mit Kohle in dem heftigsten Feuer wieder herstellen; doch gelingt es nur mit sehr kleinen Parthien, und nicht mit größern Massen. Man muß hierbei an die gut beschlagene, irrdene Retorte eine mit Wasser gefüllte Vorlage anbringen.

§. 3451.

Obgleich der Zink an der Luft wenig Veränderung erleidet, so zersetzt er doch das Wasser, und man erhält Wasserstoffgas, wenn man Wasserdämpfe über geschmolzenen Zink treibt. Merkwürdig ist es, daß dieses Wasserstoffgas etwas Zink aufgelöst enthält, daher ein größeres, specifisches Gewicht besitzt, einen besondern Geruch hat, mit einer phosphorischen weißen Flamme brennt, und dabei Zinkoxyd absetzt. Man könnte es zinkhaltiges Wasserstoffgas nennen.

Zink und Säuren.

§. 3452.

Die konzentrirte Schwefelsäure löset den Zink auf, und bildet damit eine feste Masse, indem sich zugleich ein Theil schwefligte Säure entwickelt. Noch besser wirkt die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure auf den Zink, sie löset ihn mit Erhitzung auf und es entwickelt sich vieles Wasserstoffgas. Bei dieser Auflösung scheidet sich gewöhnlich etwas kohlenstoffhaltiges Eisen, oder Graphit ab, das der Zink immer enthält, die Auflösung aber selbst ist hell und ungefärbt, sie besitzt einen zusammenziehenden, säuerlichen und etwas scharfen Geschmack, und schießt in der Kälte in weißen, vierseitigen, säulenförmigen Krystallen an, die zwei entgegengesetzte, breite, und zwei schmälere Seitenflächen haben, und sich in vierseitige pyramidalische Spitzen endigen. Dieser schwefelsaure Zink (*Sulfate de Zink.* Zincum ſulphuricum) besteht, nach Bergman, aus 0,20 Zinkoxyd, 0,40 Schwefelsäure, und 0,40 Krystallisationswasser. In einer Temperatur von 50° Fahrenh. braucht er 2,28 Theile Wasser zur Lösung, vom siedenden Wasser noch weniger. Im Alkohol löset er sich nicht.

§. 3453.

Der schwefelsaure Zink fließt in der Hitze sehr leicht in seinem eignen Krystallisationswasser, schwillt dabei

sehr auf und hinterläßt dann eine Masse, aus der sich nur bei einem starken, sehr lange anhaltenden Feuer alle Schwefelsäure austreiben läßt. Unternimmt man die Arbeit in verschlossenen Gefäßen, so erhält man dabei etwas schwefligte Säure.

§. 3454.

Man hat den schwefelsauren Zink schon längst bereitet, ohne jedoch seine Bestandtheile zu kennen. Diese hat Brandt erst im Jahr 1735. erwiesen, ob sie gleich Geoffroy, der jüngere, 1727. schon muthmaßte. — Im Großen wird der Zink zu Goslar aus einem Rammelsbergischen Zinkerze bereitet, das Blei, etwas Silber, viel Schwefel, Eisen und Kupferkies enthält, nach dem Rösten ausgelaugt, und hernach noch auf Blei und Silber benutzt wird. Die gehörig gesättigte Lauge giebt bei dem Einsieden (welches in einem kleinen Kessel geschieht) den schwefelsauren Zink, der in einem kupfernen Kessel in seinem eignen Krystallisationswasser geschmolzen wird, und nachdem er von den Unreinigkeiten durch Abschäumen gereiniget worden, in hölzerne Tröge gethan und fast bis zum Erkalten gerührt wird, wodurch er sich in ein weißes, lockeres Pulver verwandelt, das man in hölzerne Kisten oder Huthformen schlägt, wodurch es die Festigkeit und Weiße des Huthzuckers bekömmt. — Uebrigens ist dieser käufliche, schwefelsaure Zink nicht rein, sondern enthält gewöhnlich etwas Eisen und Kupfer; durch Diges

ftion mit metallischem Zink werden aber diese Metalle ausgeschieden, und die Flüssigkeit liefert nun durchs Verdunsten reinen, schwefelsauren Zink.

Geoffroy, d. j., in den Mém. de l'acad. des scienc. à Paris 1727. S. 425. übers. in von Crells neuem chem. Archiv. Th. III. S. 125. Lemery ebendas. Th. IV. S. 142. J. G. Potts Berichtigung der chemischen Zergliederung des weißen Vitriols vom Herrn Lemery; aus den Miscellan. Berol. C. IV. 1737. übers. in von Crells neuem chem. Archiv. B. III. S. 314. Brandt in seiner Abhandlung von den Halbmetallen, aus den Abhandl. der G. d. W. zu Upsala B. IV. J. 1735. übers. in von Crells neuen chem. Archiv. B. II. S. 299. ff. Schlüter in seinem Hüttenwerke S. 597. ff. Beckmann in seinen Beiträg. zur Oeconomie, Technologie rc. IV. u. V. Th. S. 59.

§. 3455.

Alle Alkalien, selbst auch die Talkerde, zersetzen die Lösung des schwefelsauren Zinks, und schlagen ein weisses Zinkoxyd daraus nieder. Die Thonerde hingegen bewirkt keine Zersetzung, vielmehr scheidet sich die Thonerde aus ihrer Verbindung mit der Schwefelsäure ab, wenn man Zink hineinlegt, und es erzeugt sich schwefelsaurer Zink.

§. 3456.

Auch die schwefligte Säure greift, nach Fourcroy und Vauquelin, den Zink an, es wird Wärmestoff

frei und entwickelt sich eine beträchtliche Menge Hydrothionsäure; die Flüssigkeit wird braun, zuweilen trübt sie sich, und nimmt eine schwefelgelbe Farbe an; gegen das Ende des Versuchs aber wird sie klar. Diese Auflösung besitzt einen lebhaften, adstringierenden, schwefligten Geschmack. Die Schwefelsäure und die Salzsäure schlagen daraus einen weißgelben Staub nieder. Die Salpetersäure scheidet zuerst gasförmige Schwefelsäure ab, und darauf entsteht ein flockigter Niederschlag, der klebrig ist. Setzt man die Auflösung des Zinks in schwefligter Säure der Luft aus, so wird sie zähe und dick, und es schießen vierseitige, prismatische, nadelförmige Krystalle in derselben an, die sehr spitze, pyramidalische Endspitzen haben. An der Luft werden die Krystalle weiß und beschlagen mit einem Staube, der im Wasser unlöslich ist. Der Alkohol löset einen Theil dieser Verbindung auf, und dieser aufgelöste Theil giebt, mit Schwefelsäure behandelt, schwefligte Säure, außerdem entsteht ein häufiger Niederschlag, der Schwefel ist; aus dem nicht gelösten Niederschlage entwickelt sich durch Schwefelsäure ebenfalls gasförmige, schwefligte Säure, allein es entsteht kein Niederschlag. Wird der schwefligtsaure Zink in einer Retorte destillirt, so erhält man Wasser, schwefligte Säure, Schwefelsäure und sublimirten Schwefel, in der Retorte bleibt Zinkoxyd mit etwas schwefelsaurem Zink zurücke. Das auf diese Art erhaltene Salz ist also kein reiner, schwefligtsaurer Zink, sondern schwef-

ligtsaurer, mit Schwefel verbundener Zink (*Sulfite sulfuré de Zink.* Zincum sulphurato-sulphurosum). Bei der Auflösung des Zinkes in schwefligter Säure zersetzt nähmlich das Metall nicht allein das Wasser, sondern auch einen Theil der schwefligten Säure, wie man aus der Entstehung der Hydrothionsäure schließen kann. Der abgeschiedene Schwefel fällt aber nicht zu Boden, sondern ein Theil entweicht in Gesellschaft des Wasserstoffgases als Hydrothionsäure, ein anderer Theil bleibt in der Auflösung und verbindet sich mit dem schwefligtsauren Zink. Dieser ist aber keinesweges mit Schwefel gesättiget, denn der Alkohol, der den mit Schwefel gesättigten Antheil löst, läßt den andern, der schwefligtsaurer Zink ist, zurück.

Fourcroy in seinen *System. des connoissanc. chim.* Tom. V. S. 380. ff.

§. 3457.

Um hingegen einen reinen, schwefligtsauren Zink darzustellen, darf man nur weißes Zinkoxyd mit sehr konzentrirter, schwefligter Säure übergießen, so verbinden sich beide völlig mit einander, es entwickelt sich Wärme, und die Säure verliehrt ihren eigenthümlichen Geruch. Man verfährt am besten, wenn man in einer Flasche das weiße Zinkoxyd in wenig Wasser

verbreitet, und nun schweflgtsaures Gas durch eine Röhre so lange hineinleitet, bis die Auflösung erfolgt ist. Ist die Auflösung gesättigt, so entstehen auf der Oberfläche trichterförmige Krystalle, die ein reiner, schweflgtsaurer Zink (*Sulfite de Zink.* Zincum sulphurosum) sind. Dieses Salz hat folgende Eigenschaften. Es hat einen weniger lebhaften, aber mehr zusammenziehenden Geschmack, als das vorige Salz; es ist weniger löslich im Wasser und krystallisirt leichter. Im Alkohol ist es nicht löslich. Die Alkalien schlagen daraus ein weißes Zinkoxyd nieder; in jenem Salze hingegen ist der Niederschlag mit etwas Schwefel verbunden, und dadurch gelblich. An der Luft verwandelt sich dieses Salz bald in schwefelsauren Zink, während dem der schweflgtsaure Zink, der mit einem Antheile Schwefel verbunden ist, lange unverändert an der Luft bleibt. Löset man, anstatt des Zinkoxydes, ein Gemenge aus Schwefel und Zinkoxyde in schweflgter Säure auf, so erhält man schweflgtsauren Zink mit einem Antheile Schwefel.

Fourcroy a. a. O. S. 382.

§. 3458.

Die Salpetersäure wirkt mit äußerster Heftigkeit auf den metallischen Zink, und wenn die Säure sehr konzentrirt auf eine beträchtliche Menge Zink gegossen wird, so ist die Erhitzung so heftig, daß sie bis zur Entzündung geht. Man verdünnt daher die Salpe-

tersäure mit Wasser, und trägt den gekörnten Zink in kleinen Portionen allmählig hinein. Bei dieser Auflösung entbindet sich Salpetergas; hat man aber viel Wasser hinzugeschüttet, so erhält man oxydirtes Stickstoffgas. Enthält der Zink Eisen, so scheidet sich daßelbe bei der Auflösung in röthlichen Flocken ab; ist aber das Metall rein, so bleibt nur eine geringe Menge Graphit als ein schwarzes Pulver unaufgelöst zurück. Die Auflösung ist völlig durchsichtig und ungefärbt, wenn sie gehörig mit Wasser verdünnt ist. Aber sie besitzt einen äusserst ätzenden Geschmack. Durch gelindes Verdunsten wird sie so dick, wie ein Syrup, und schießt dann bei dem Erkalten in vierseitigen prismatischen Krystallen an, die flach gedrückt, gestreift sind, und gestreifte, pyramidalische, vierseitige Endspitzen haben, und den salpetersauren Zink (*Nitrate de Zink*, Zincum nitricum) darstellen.

§. 3459.

Der salpetersaure Zink zerfließt wieder an der Luft, und ist zum Theil im Alkohol löslich; ein anderer Theil wird durch die Zersetzung der Salpetersäure vermittelst des Alkohols zersetzt, und das Zinnoxyd fällt nieder, so daß man, nach Wenzel, durch Destilliren des Alkohols davon einen ätherhaltigen Alkohol bereiten kann. Sollte der Niederschlag aber wirklich reines Zinkoxyd, und nicht vielmehr salpetersaurer Zink mit einem Ueberschuße von Zinkoxyd seyn, ein Nitrate de Zinc au

minimum d'acide? — Auf Kohlen schmelzt der salpetersaure Zink und fließt, detonirt aber nur sehr schwach, und verbreitet eine kleine, röthliche Flamme. Im Schmelztiegel geschmolzen, stößt er rothe Dämpfe aus, und endlich bleibt ein reines Zinkoxyd zurück.

§. 3460.

Man kann den salpetersauren Zink auch erhalten, wenn man in Salpetersäure das durch Schmelzen (§. 3449.) erhaltene weiße Zinkoxyd trägt; es löset sich leicht und ohne Aufbrausen auf.

§. 3461.

Die Alkalien und wahrscheinlich auch die Erden zersetzen den salpetersauren Zink und scheiden daraus das Zinkoxyd ab. Auch die Schwefelsäure ist dem Zinkoxyde näher verwandt, als die Salpetersäure, und zerlegt daher den salpetersauren Zink auf nassem und trocknen Wege.

§. 3462.

Die Phosphorsäure löset den Zink mit vieler Heftigkeit auf, und es entbindet sich hierbei viel Gas, das wahrscheinlich nichts anders als Wasserstoffgas ist, aber doch einen besondern Geruch besitzt. Der phosphorsaure Zink (*Phosphate de Zink*, Zincum phosphoricum) läßt sich nicht krystallisiren, sondern giebt bei dem Abrauchen eine weiße, gummiähnliche Masse,

die durchsichtig ist, und vor dem Löthrohre zu einem durchsichtigen Glase schmelzt. — Versetzt man eine Lösung des schwefelsauren Zinks mit phosphorsaurem Kali, so entsteht ein Niederschlag, der schwerlöslich im Wasser ist, und sich dadurch von dem vorigen phosphorsauren Zink unterscheidet. Wahrscheinlich findet in diesen beiden Salzen ein verschiedenes Verhältniß der Bestandtheile statt, und sie verdienten daher einer genauern Untersuchung. Erhitzt man trockne Phosphorsäure mit einer hinlänglichen Menge metallischen Zink, so entsteht ein Zinkoxyd, indem der Sauerstoff der Phosphorsäure sich mit dem Metalle verbindet, der entstandene Phosphor aber mit dem noch übrigen Zink in Verbindung tritt.

§. 3463.

Die Wirkung der Arseniksäure auf den metallischen Zink hat Scheele untersucht. In der Kälte greift die Arseniksäure den Zink kaum an, aber in der Wärme wirkt sie heftig und mit starkem Aufbrausen auf ihn, und es scheidet sich ein schwarzes Pulver ab, das die Auflösung trübe macht, und wahrscheinlich metallischer Arsenik ist. Das Gas, welches sich bei dieser Operation entwickelt, ist arsenikhaltiges Wasserstoffgas, denn bei dem Verbrennen desselben scheidet sich daraus Arsenik ab. Aus der Flüssigkeit schießt nach dem Abdampfen der arseniksaure Zink (*Arseniate de Zinc.* Zincum Arsenicicum) in würfli-

chen Krystallen an. Im Feuer entweicht daraus die mehrste Arseniksäure, als arsenigte Säure, und der Zink bleibt im oxydirten Zustande, mit noch etwas arsenigter Säure verbunden, zurück. Die trockne Arseniksäure wird bei dem Zusammenschmelzen mit Zink zersetzt, und das Gemenge entzündet sich mit einem starken Geprassel. — Sonst kann man leicht den arseniksauren Zink durch doppelte Wahlverwandtschaft erhalten, wenn man eine Zinkauflösung mit arseniksaurem Kali niederschlägt.

§. 3464.

Die Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen den arseniksauren Zink und sind dem Zinkoxyde näher verwandt, als es die Arseniksäure ist.

§. 3465.

Auch die arsenigte Säure löst auf nassem Wege den Zink auf, wenn sie damit digerirt wird. Diese Auflösung soll nicht durch Alkalien zersetzt werden, aber bei dem Abdampfen den arsenigtsauren Zink (*Arsenite de Zinc.* Zincum arsenicosum) in Krystallen absetzen, die der würflichten Gestalt nahe kommen und auf glühenden Kohlen zersetzt werden. — Sie verdienen noch eine genauere Untersuchung.

Morveau, Maret, Durande a. a. O. Th. II. S. 242.

§. 3466.

Ein molybdänsaurer Zink (*Molybdate de zinc.* Zincum molybdaenicum) läßt sich, nach meinen Versuchen, durch doppelte Wahlverwandtschaft darstellen, wenn man eine Lösung des molybdänsauren Kali in eine Auflösung des Zinks in Essigsäure oder einer andern Säure tröpfelt. Der molybdänsaure Zink fällt in Gestalt eines weißen Pulvers nieder, das im kochenden Wasser völlig unlöslich ist. Es löset sich sehr leicht im ätzenden Kali oder Ammoniak auf, ohne dadurch zersetzt zu werden, sondern bildet damit vielmehr dreifache Zusammensetzungen. In Salpetersäure, Salzsäure und in Essigsäure löst sich dieses Salz auch leicht auf.

§. 3467.

Der wolframsaure Zink (*Tunstate de zinc.* Zincum wolframicum) ist noch wenig bekannt; er fällt in Gestalt eines weißen Pulvers zu Boden, wenn man wolframsaures Kali mit einem Zinksalze zusammenbringt. — Der chromiumsaure Zink (*Chromate de zinc.* Zincum chromicum) wird auf eine ähnliche Art erhalten und ist gelbroth.

§. 3468.

Die Kohlenstoffsäure verbindet sich auch mit dem Zink, und ein mit Kohlenstoffsäure geschwängertes Wasser löset den metallischen und oxydirten Zink auf.

Sonst kann man auch den kohlenstoffsauren Zink (*Carbonate de zinc.* Zincum carbonicum) erhalten, wenn man die Lösung des reinen, schwefelsauren Zinks mit kohlenstoffsaurem Kali niederschlägt. Nach dem Aussüßen und Trocknen hat dieser Niederschlag 93 Procent Gewichtszunahme.

Bergman in seinen Opuscul. Vol. I. S. 35. und Vol. II. 388. 392.

§. 3469.

Die Essigsäure löset den Zink sehr leicht auf und es entwickelt sich dabey Wasserstoffgas. Auch das Zinkoxyd löset sich vollkommen in der Essigsäure auf. Die Flüssigkeit liefert bei dem Verdunsten den essigsauren Zink (*Acetate de zinc.* Zincum aceticum) in langen, weißen Krystallen, die an der Luft nicht zerfließen, sondern eher etwas verwittern, einen metallischen, herben Geschmack besitzen, auf der Kohle mit einer bläulichen Flamme brennen und ein gelbliches Oxyd hinterlassen. Die Alkalien zersetzen dieses Salz und schlagen ein weißes Zinkoxyd daraus nieder. Fast alle andere Säuren scheiden die Essigsäure vom Zinkoxyde ab.

§. 3470.

Die Sauerkleesäure löset, nach Bergman, den Zink auf nassem Wege mit vielem Aufbrausen auf, und verwandelt sich dadurch in ein weißes Pulver, das

sauerkleesaurer Zink (*Oxalate de zinc.* Zincum oxalicum) ist. Im Wasser löset sich dieses Salz nur bei einem Ueberschusse von Säure. Es enthält 0 75 Metall. Auch das Zinkoxyd löset sich in der Sauerkleesäure auf, und giebt damit dieselbe Verbindung.

Bergman Opusc. Vol. I. S. 271.

§. 3471.

Die Sauerkleesäure hat eine sehr starke Verwandtschaft zu dem Zinkoxyde und zersetzt daher alle Zinksalze, selbst den schwefelsauren Zink.

§. 3472.

Die Verbindung der Korksäure mit dem Zink ist noch nicht weiter bekannt, und auch vom äpfelsauren Zink (*Malate de zinc.* Zincum malicum) weiß man nur, daß er ein krystallisirtes Salz darstellt.

§. 3473.

Die Citronensäure löset, nach Scheele, den metallischen Zink, und das Zinkoxyd auf nassem Wege auf, und schießt in Krystallen an, die ein citronensaurer Zink (*Citrate de zinc.* Zincum citricum) sind. Nach Vauquelin enthalten diese Krystalle 49,16 Säure, und 50,48 Zinkoxyd, und sind im Wasser kaum zu lösen.

Scheele in von Crell's chem. Annal. 1785. B. II. S. 439. Vauquelin a. a. O.

§. 3474.

Die Weinsteinsäure greift den metallischen Zink auf nassem Wege lebhaft an, und bildet damit den weinsteinsauren Zink (*Tartrite de zinc.* Zincum tartaricum), der als ein schwerlösliches Salz zu Boden fällt. Kocht man saures weinsteinsaures Kali mit gekörntem Zink und nimmt von dem ersten 6 Theile und von dem letztern 1 Theil, so erhält man einen schwerlöslichen weinsteinsauren Zink, und in der darüber befindlichen Flüssigkeit ein neutrales weinsteinsaures Kali, weil der Zink die überschüssige Säure wegnimmt. Wenn man aber weniger weinsteinsaures Kali kocht, so erhält man ein klebriges zähes Salz, was als eine dreifache Verbindung aus Weinsteinsäure, Zinkoxyd und Kali anzusehen ist. — Auch das Zinkoxyd wird von der Weinsteinsäure leicht aufgelöst.

Lassone in den Mém. de l'acad. des sc. à Paris 1776. S. 563. übers. in von Crells neuesten Entdeck. Th. II. S. 115.

§. 3475.

Der Galläpfelaufguß schlägt die Zinksalze gelblichgrau nieder; es verdient aber noch untersucht zu werden, ob der Niederschlag reiner gallussaurer Zink (*Gallate de zinc.* Zincum gallaceum) ist, oder ob er auch Adstringens enthält. — Eine dreifache Verbin-

dung von Gallussäure, Schwefelsäure und Zinkoxyd hat neuerdings Arnim entdeckt. Er goß einen geistigen Galläpfelaufguß in eine Lösung des schwefelsauren Zinks. Es erfolgte eine mehr ins Braune übergehende Farbenänderung ohne Niederschlag. So wie die Flüssigkeit verdunstete, bildete sich auf der Oberfläche ein Ueberzug, der klebrig war und sich bequem scheiden ließ. Nach vielem Absondern wurde die Flüssigkeit durchsichtig und es bildeten sich tafelförmige Krystalle. Der Niederschlag blieb mehrere Tage klebrig, und verhielt sich wie Adstringens (Tannin). Die Krystallen verlohren an der Luft ihr Krystallisationswasser sehr bald, rötheten die Lakmustinktur, veränderten die Lösung der thierischen Gallerte nicht, enthielten also kein Adstringens, schlugen das Eisen schwarz nieder, und gaben mit salzsaurem Baryt schwefelsauren Baryt.

Von Arnim in Scherers allgem. Journ. d. Chem. B. IV. S. 564. ff.

§. 3476.

Die Benzoesäure wirkt, nach meinen Versuchen, nur schwach auf den Zink, löset aber das Zinkoxyd desto leichter auf. Der benzoesaure Zink (*Benzoate de zinc.* Zincum benzoicum) liefert büschelförmige Krystalle, die einen zusammenziehenden, süßlichten Geschmack besitzen, im Alkohol und Wasser leicht löslich sind, an der Luft aber verwittern.

Trommsdorff a. a. O.

§. 3477.

Nach Wenzel löst die Bernsteinsäure den metallischen und oxydirten Zink leicht auf, und giebt damit schmale, lange, auf einander liegende Krystalle, die ein bernsteinsaurer Zink (*Succinate de zinc.* Zincum ſuccinicum) sind. Sonst ist dieses Salz noch nicht weiter untersucht worden.

Wenzel a. a. O. S. 240. Stockar de Neuforn a. a. O.

§. 3478.

Der milchzuckersaure Zink (*Sacholate de zinc.* Zincum ſacho-lacticum) ist noch unbekannt. — Die Ameisensäure löset den metallischen Zink, nach Arvidson, leicht auf. Die helle, gelinde, zusammenziehend schmeckende Auflösung giebt durch Verdunsten durchsichtige, zusammengewachsene Krystallen, die bisweilen würflich sind, sich im Wasser schwer und im Alkohol gar nicht lösen lassen. Dieser ameisensaure Zink (*Formiate de zinc.* Zincum formicicum) wird im Feuer zerstöhrt.

Arvidson a. a. O.

§. 3479.

Die Fettsäure löset den metallischen Zink leicht auf, die Auflösung hat einen herben, metallischen Geschmack.

Sonst ist der fettsaure Zink (*Sebate de zinc.* Zincum sebacicum) noch nicht weiter untersucht.

Von Crell a. a. O. S. 127.

§. 3480.

Der blausaure Kali schlägt den Zink aus seinen Auflösungen mit einer weißen Farbe nieder. Durch das Trocknen nimmt dieser blausaure Zink (*Prussiate de zinc.* Zincum borussicum) eine gelbliche Farbe an. Im Feuer wird er zerstöhrt und im Wasser ist er nicht löslich. — Der blasensteinsaure Zink (*Urate de zinc.* Zincum uricum seu lithicum) ist noch unbekannt.

§. 3481.

Die gasförmige Hydrothionsäure wirkt nicht auf den metallischen Zink; wenn man aber in eine Lösung des schwefelsauren Zinks eine Lösung des Hydrothion-Kali tröpfelt, so fällt ein hydrothionsaurer Zink (*Hydrothionate de zinc.* Zincum hydrothionicum) zu Boden, der eine schöne weiße Farbe besitzt, wenn er rein und mit keinen fremden Metallen verunreiniget ist.

§. 3482.

Die Salzsäure ist ein vorzügliches Auflösungsmittel des Zinks, sie greift ihn lebhaft an und es entbindet sich dabei sehr viel Wasserstoffgas. Die Auflö-

sung ist farbenlos, giebt aber keine Krystalle, selbst wenn sie stark abgeraucht wird, sondern nur eine weiche, gallertartige, durchsichtige Masse, die salzsaurer Zink (*Muriate de zinc.* Zincum muriaticum) heißt. Diese Masse löset sich zum Theil im Alkohol. Unterwirft man sie einer Destillation, so erhält man zuerst etwas rauchende Salzsäure und salzsauren Zink in einem festen Zustande, der aber in geringer Wärme flüssig wird, und ehemals Zinkbutter genannt wurde; am besten heißt er wohl sublimirter salzsaurer Zink. Dieses Salz hat eine schöne weiße Farbe und besteht aus zarten, über einander liegenden Prismen. Die Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es. Die Alkalien schlagen das Zinkoxyd daraus nieder, das Wasser trübt das Salz ebenfalls und zersetzt es zum Theil. An der Luft zieht es allmählig Feuchtigkeit an, und bildet eine Gallerte. Sonst kann man dieses Salz auch erhalten, wenn man ätzendes salzsaures Quecksilber mit Zink destillirt, oder wenn man Zink in oxydirt-salzsaures Gas wirft, worinne er sich entzündet und diese Verbindung darstellt.

Fourcroy a. a. O. Tom. V. S. 383. ff.

§. 3483.

Auch die Flußsäure löset den metallischen Zink sehr heftig und mit vielem Aufbrausen auf, der flußsaure Zink (*Fluate de zinc.* Zincum fluoricum) läßt sich

aber nicht krystallisiren. — Die Boraxsäure wirkt nur schwach auf den metallischen Zink, es läßt sich aber ein boraxsaurer Zink (*Borate de zinc.* Zincum boracicum) darstellen, wenn man die Auflösung des Zinks in Salpetersäure mit einer neutralen Lösung des boraxsauren Natrum versetzt. Der boraxsaure Zink fällt hierbei als ein im Wasser schwerlösliches, weisses Pulver zu Boden, dessen andere Eigenschaften noch unbekannt sind.

§. 3484.

Die Wahlverwandtschaften der Säuren zum Zinkoxyd hat man in folgender Ordnung aufgestellt: Gallussäure, Sauerkleesäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Weinsteinsäure, Phosphorsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Flußsäure, Arseniksäure, Essigsäure, Boraxsäure, Blausäure, Kohlenstoffsäure.

Zink und einige andere Körper.

§. 3485.

Das ätzende Kali und Natrum lösen auf nassem Wege den metallischen Zink auf, wenn sie damit gekocht werden, und geben eine gelbliche Auflösung, aus welcher die Säuren das Zinkoxyd niederschlagen. Durchs Abrauchen erhält man glänzende, weiße Salze von unbestimmter Gestalt, die aus der Luft etwas Feuchtigkeit

anziehen. Auch das Zinkoxyd löset sich in den genannten feuerbeständigen Alkalien auf. Der ätzende Baryt wirkt nur unbedeutend auf das Zinkoxyd.

§. 3486.

Wenn man Kali oder Natrum mit Zink bei dem Zugange der Luft schmilzt, so oxydirt sich der Zink und die Masse giebt, wenn sie mit Wasser ausgelaugt wird, eine zinkhaltige, alkalische Flüssigkeit. — Das ätzende Ammoniak entwickelt, wenn es mit gekörntem Zink digerirt wird, Wasserstoffgas und die durchgeseihete Flüssigkeit giebt nadelförmige Krystalle, die aus Ammoniak und Zinkoxyd bestehen. Diese Verbindung erhält man, nach Brugnatelli, noch leichter, wenn man weißes Zinkoxyd mit Ammoniak digerirt. Die Auflösung ist durchsichtig und farbelos, wird durch Säuren nicht getrübt (?), blausaures Kali aber scheidet blausauren Zink daraus ab, und Gallussäure bewirkt darinne einen dunkelgelben Niederschlag. Nach Lassone scheiden die Säuren das Zinkoxyd allerdings von dem Ammoniak ab, wofür auch die Analogie spricht.

Morveau (Guyton) Marat und Durande a. a. O. Th. III. S. 191. Wenzel a. a. O. De Lassone a. a. O. und in von Crells chem. Journ. Th. V. S 63. *Brugnatelli* in den Annali di Chimica. T. XVII. S. 160-164.

§. 3487.

Der Alkohol und selbst der Schwefeläther wirken, nach Succow, auf den metallischen Zink und oxydiren ihn zum Theil. Die Versuche verdienten indessen wiederhohlt zu werden, um genauer zu beobachten, was für eine Veränderung jene Flüssigkeiten dadurch selbst erleiden.

Ueber das Verhältniß des Weingeistes gegen den Zink; vom Herrn G. A. Succow; in von Crells neuest. Entdeck. Th. VII. S. 3. ff.

§. 3488.

Die Wirkungen der Salze auf den Zink sind noch wenig untersucht. Wenn man, nach Fourcroy, schwefelsaures Kali mit Zink zusammenschmilzt, so erhält man ein Schwefelkali, das etwas zinkhaltig ist. Wahrscheinlich werden auch alle andere schwefelsaure Salze durch den Zink zerlegt.

§. 3489.

Kocht man saure, schwefelsaure Thonerde mit Zink, so scheidet sich die Thonerde ab und es bildet sich schwefelsaurer Zink. Dasselbe erfolgt auch, wenn man Zinkoxyd anstatt des metallischen Zinks nimmt. Indessen wird doch diese Zerlegung nicht vollständig seyn.

§. 3490.

Das salpetersaure Kali detonirt im Feuer mit dem Zink äußerst lebhaft mit einer weißen, hellen und röth-

lichen Flamme, und mit sehr vielem Funkensprühen. Ist genug salpetersaures Kali vorhanden, z. B. zwei Theile dieses Salzes auf einen Theil Zink, so löset sich der Rückstand bis auf etwas weniges Oxyd im Wasser, und stellt eine Auflösung des Zinkoxyds in ätzendem Kali dar.

§. 3491.

Das salpetersaure und salzsaure Ammoniak, und vielleicht alle Ammoniakalsalze werden durch den Zink zerlegt, sowohl auf trocknem, als auf nassen Wege. Bei der Destillation des salzsauren Ammoniaks mit Zink erhält man gasförmiges Ammoniak, das mit einem entzündlichen Gas gemischt ist, das wahrscheinlich Wasserstoffgas ist. Der Rückstand ist als salzsaurer Zink.

§. 3492.

Der reine metallische Zink läßt sich mit dem Schwefel nicht verbinden, und beide vereinigen sich nicht bei dem Schmelzen, so lange man nur den Zutritt der Luft verhütet. Oxydirter Zink hingegen geht mit dem Schwefel eine Verbindung ein. Auch lassen sich Zink und Schwefel vermittelst anderer Metalle, z. B. Eisen und Kupfer, mit einander verbinden, und daher ist es auch nicht ausführbar, den Zink von andern Metallen durch Schmelzen mit Schwefel zu reinigen. — Das Schwefelkali läßt sich mit dem metallischen Zink ebenfalls nicht verbinden, löset aber den oxydirten Zink auf.

Von der Auflösung des Zinks durch Schwefel, vom Hrn. Dehne, in von Crells chem. Journ. Th. VI. Ebenderselbe über die Vereinigung des Zinks mit Schwefel, in den chemisch. Annal. J. 1787. B. I. S. 7.

§. 3493.

Mit dem Phosphor läßt sich, nach Pelletiers Versuchen, der Zink allerdings verbinden, nur verursacht die leichte Oxydation des Zinks einige Schwierigkeiten. Man erhält den Phosphorzink (*Phosphure de zinc*. Zincum phosphoratum) am besten, wenn man den Zink in einem Schmelztiegel erhitzt, dann den Phosphor in kleinen Stückchen darauf wirft, wodurch das Metall leicht in Fluß kömmt, hierauf noch mehr Phosphor zusetzt, und alles mit etwas Harz bedeckt, um die Oxydation des Zinks zu verhüten. Der Phosphorzink besitzt ein metallisches Ansehen, und seine Farbe ist der des Bleies ähnlich, er läßt sich etwas strecken, giebt unter dem Hämmern und Feilen einen Phosphorgeruch von sich, und brennt in der Hitze mit starker Flamme, liefert aber nicht so viel weißes Zinkoxyd, wie der reine Zink, und hinterläßt einen porösen Rückstand. — Destillirt man zwei Theile Zink mit einem Theile Phosphor aus einer irrdenen Retorte, so erhält man metallischen Zink und zugleich steigt ein nadelförmiger Sublimat auf, der ein bleifarbenes Ansehen besitzt, bunt angelaufen ist, und aus einer Verbindung des Zinkoxydes mit Phosphor besteht, oder ein oxydir-

ter Phosphorzink ist. In der Retorte bleibt eine schwärzliche Masse. Man kann dieselbe Verbindung erhalten, wenn man trockne Phosphorsäure mit Zink destillirt. Es steigt metallischer Zink auf, und in der Retorte findet man den oxydierten Phosphorzink in weißen, glänzenden Nadeln auf einer schwarzen, flockigen Masse sitzen.

Pelletier a. a. O.

Zink und andere Metalle.

§. 3494.

Mit dem Golde läßt sich der Zink leicht zusammenschmelzen, und giebt eine Verbindung, die um so spröder ist, jemehr darinne sich Zink befindet. Gleiche Theile Zink und Gold geben ein sehr hartes, sprödes aber feinkörniges Gemisch, das eine vortreffliche Politur annimmt. — Der Zink läßt sich durchs Oxydiren wieder vom Golde scheiden, aber mit beträchtlichem Verluste, denn das dabei erhaltene Zinkoxyd ist gelblich und enthält Gold. Auf nassem Wege läßt sich der Zink vom Golde durch Salpetersäure scheiden, wobei das Gold unaufgelöst zurücke bleibt.

§. 3495.

Platina und Zink gehen auch leicht eine Verbindung ein, die eine blauliche Farbe besitzt, hart und

spröde ist. Durchs Schmelzen bei dem Zugange der Luft läßt sich zwar ein Theil des Zinks wieder abscheiden, aber nicht gänzlich, weil das Gemisch um so unschmelzbarer wird, je mehr sich die Menge des Zinks verändert. — Aus der Auflösung in salpetersaurer Salzsäure schlägt der Zink die Platina schwärzlich nieder und der Präcipitat enthält etwas Zink. Setzt man salpetersauren Zink zur Platinaauflösung, so erhält man einen rothen Niederschlag.

Bergman Opusc. Vol. III. S. 146.

§. 3496.

Silber und Zink geben ein sprödes Gemisch, aus dem sich der Zink durch Schmelzen bei dem Zugange der Luft wieder abscheiden läßt, jedoch mit Verlust, weil das Zinkoxyd etwas Silber mit fortreißt. Durchs Verpuffen mit salpetersaurem Kali läßt sich das Silber auch wieder vom Zink befreyen.

§. 3497.

Der Zink schlägt das Silber aus seiner Auflösung in Salpetersäure, und wahrscheinlich aus allen andern Säuren, nieder. Der Niederschlag ist zwar schwärzlich, zeigt aber bei dem Reiben Metallglanz; indessen ist er mit etwas Zinkoxyd verunreiniget.

§. 3498.

Quecksilber und Zink geben auch sehr leicht eine Verbindung, schon in der Kälte, noch besser aber durchs

Schmelzen. — Aus den Auflösungen in den Säuren schlägt der Zink das Quecksilber metallisch nieder, nur verbindet sich das abgeschiedene Quecksilber leicht mit dem noch unaufgelösten Zink. Auch auf trocknem Wege wird das ätzende, salzsaure Quecksilber durch den Zink zerlegt, und wenn man zwei Theile dieses Salzes mit einem Theile gekörnten Zink aus einer Retorte im Sandbade destillirt, so erhält man sublimirten, salzsauren Zink (§. 3482.) der sich in weißen Nadeln krystallisirt und durch Wasser zum Theil zersetzt wird. In der Retorte findet man metallisches Quecksilber, das in stärkerer Hitze mit übergeht.

Den sublimirten, salzsauren Zink kann man auf verschiedene Arten erhalten, wenn man z. B. gleiche Theile schwefelsauren Zink und salzsaures Natrum mit einander destillirt, oder schwefelsauren Zink und salzsauren Kalk, wobei sich im ersten Falle salzsaurer Zink und schwefelsaures Natrum, und im zweiten salzsaurer Zink und schwefelsaurer Kalk durch Tauschverbindung bilden.

§. 3499.

Eine Verbindung des Bleies mit Zink kann dargestellt werden, wenn man nur das Abbrennen des Zinks durch eine Bedeckung mit Kohlenstaub zu verhindern sucht. Das Blei erhält durch diese Verbindung, nach Gmelin, mehrere Härte, Glanz und Klang.

Gmelin von der Verbindung des Bleies mit Zink, in von Crells chem. Annal. 1790. B. I. S. 101. ff.

§. 3500.

Aus den Auflösungen in Säuren scheidet der Zink das Blei metallisch ab. Man kann dabei eine schöne Vegetation bewirken, oder den sogenannten Bleibaum hervorbringen, wenn man ein Loth essigsaures Blei in 24 Loth Wasser löset, die Flüssigkeit filtrirt, in ein zylindrisches Glas schüttet, und eine Stange Zink hineinhängt. Es schlägt sich das Blei anfangs als eine lockere, graue, schwammige Substanz ab, dann aber legt es sich in schönen metallischen Blättchen baumförmig an den Zink an.

§. 3501.

Mit dem Wißmuthe geht der Zink keine Verbindung ein, wahrscheinlich wegen der leichten Oxydirbarkeit beider Metalle. — Aus den Auflösungen in den Säuren läßt sich aber der Wißmuth durch den Zink niederschlagen.

§. 3502.

Nickel und Zink geben ein hartes und sprödes Gemische. Aus den Auflösungen in Säuren soll der Nickel durch den Zink nicht metallisch niedergeschlagen werden. Aus dem salpetersauren Nickel soll bei der Digestion mit Zink ein blaßgrüner Präcipitat entstehen, der aus Nickel und Zinkoxyde zusammengesetzt seyn soll.

§. 3503.

Kupfer und Zink verbinden sich auch leicht mit einander, und geben ein sehr nützliches Gemische. Das Kupfer erhält vom Zink eine schöne gelbe Farbe, ohne dadurch viel von seiner Geschmeidigkeit zu verliehren, zugleich wird es durch den Zink leichtflüßiger, und mehr gegen das Rosten geschützt.

§. 3504.

Das gewöhnliche gelbe Kupfer erhält den Namen Messing. Nach den verschiedenen Verhältnissen, in welchen das Kupfer mit dem Zink verbunden wird ändert sich die Farbe des Gemisches ab, und wird bald höher bald tiefer, und der Farbe des Goldes ähnlicher. Daraus entstehen dann die verschiedenen Metallgemische, die unter den Namen Tomback, Pinchbeck, Prinzmetall und Similor bekannt sind, die sämmtlich aus Kupfer und Zink in verschiedenen Verhältnissen bestehen.

Im Großen wird das Messing nicht aus metallischem Zink und Kupfer bereitet, sondern man wählt dazu gewöhnlich den Gallmei, der ein natürliches Zinkoxyd ist. Dieser wird mit Kohlenpulver vermengt, schichtweise in großen Tiegeln geglühet, die noch mit Kohlenstaub bedeckt und mit Deckeln verschlossen werden. Während der Glühhitze desoxydirt sich das Zinkoxyd durch den Kohlenstaub, schmelzt und verbindet sich mit dem Kupfer zu Messing. Ein Theil Zink verflüchtiget sich dabei und verbrennt.

§. 3505.

§. 3505.

Das Messing oder jedes zinkhaltige Kupfer läßt sich auf nassem Wege, nach Vauquelin, am besten auf folgende Art zerlegen. Man löset das Metallgemisch in einer gehörigen Menge Salpetersäure auf, gießet die Auflösung in eine verstopfte Flasche und setzt so lange eine Lösung vom kaustischen Kali hinzu, bis man einen merklichen Ueberschuß wahrnimmt, und rüttelt die Mischung gut durch. Dann bringt man alles auf ein Filtrum, und wäscht das Kupferoxyd recht aus und trocknet es. Die durchgelaufene Flüssigkeit enthält das Zinkoxyd aufgelöst. Sonst kann man auch eine Zerlegung bewirken, wenn man das Messing in Schwefelsäure auflöset, und eine Zinkplatte hineinstellt, wodurch sich das Kupfer metallisch niederschlägt.— Dizé bewirkte eine Zerlegung, indem er das Messing in Salpetersäure auflöste und durch Blei das Kupfer metallisch niederschlug.

Mémoire sur la Separation par la voie humide du zinc uni au cuivre etc. par M. I. I. *Dizé*; im *Journ. de phys*. Tom. V. S. 173. ff. Note sur l'analyse du laiton, précedée de quelques reflections sur la précipitation des métaux les unes per les autres de leurs dissolutions; par *Vauquelin*, in den Annal. de Chim. T. XXVIII. S. 40. ff.

§. 3506.

Da das Kupfer mit dem Zink sich verbindet, so ist auch leicht einzusehen, daß es sich auf seiner Oberfläche

mit Zink wird überziehen oder verzinken lassen. Malouin hat diesen Ueberzug statt der Verzinnung vorgeschlagen, ohne zu bedenken, daß der Zink von allen Säuren aufgelößt wird und weit auflöslicher, wie das Zinn, ist. Das in Säuren aufgelößte Zink erregt Ueblichkeiten und Brechen, daher sind verzinkte Küchengeschirre nicht anwendbar.

§. 3507.

Mit dem Arsenik verbindet sich der Zink nur sehr schwer, und nimmt davon nur eine geringe Menge in sich, ohngefähr 0,2 seines Gewichts. Die Mischung ist grau und spröde, und unter dem Schmelzen bei dem Zugange der Luft entweicht der Arsenik leicht wieder, wobei freilich auch der Zink oxydirt wird. — Aus den Auflösungen in Säuern scheidet der metallische Zink den Arsenik theils in metallischer Gestalt, theils als arsenigte Säure ab.

§. 3508.

Ueber die Verbindung zwischen Eisen und Zink sind die Chemiker noch nicht einig; einige, z. B. Henkel und Cramer, behaupten: es finde eine Verbindung statt; Brandt hingegen sagt: daß der Zink in der Hitze, bei der das Eisen fließe, verbrenne, oder sich verflüchtige. Auch Rinman und Gmelin konnten keine Verbindung von Eisen und Zink darstellen.

Rinman Geschichte des Eisens §. 174. J. F. Gmelin in Crells chem. Annal. J. 1785.

B. I. S. 195. und Jahr 1788. S. I. S. 485. ff.

§. 3509.

Aus den Auflösungen in Säuren scheidet der Zink das Eisen ab. Befindet sich das Eisen als unvollkommenes Oxyd aufgelöst, so wird es beinahe metallisch niedergeschlagen, ist es aber als vollkommenes Oxyd aufgelöst, so scheidet es sich noch im oxydirten Zustande ab.

§. 3510.

Zink und Kobalt lassen sich schwer durch Schmelzen mit einander vereinigen, und das Gemische ist noch nicht gehörig untersucht. Aus den Auflösungen und Säuren wird der Kobalt durch den Zink nicht niedergeschlagen.

Aus dem Zinkoxyde und dem Kobaltoxyde läßt sich eine grüne Mahlerfarbe darstellen. Man vermischt eine Kobaltauflösung in salpetrigtsaurer Salzsäure mit einer salpetersauren Zinkauflösung, und schlägt die Oxyde mit Kali daraus nieder. Der Niederschlag wird dann ausgesüßt und ausgeglühet.

§. 3511.

Zinn und Zink verbinden sich sehr leicht mit einander, und das Zinn wird dadurch härter und spröder. — Aus den Auflösungen in Säuren scheidet der Zink das Zinn ab, und wenn es als ein unvollkommenes Oxyd aufgelöst ist, schön metallisch; ist es aber als vollkommenes Oxyd aufgelöst, so wird es als unvollkommenes Oxyd

ausgeschieden. So wird z. B. das Zinn aus der Auflösung in Salzsäure, wenn sie gesättiget und gehörig mit Wasser verdünnt ist, durch Zink in metallischen Blättern niedergeschlagen, aus dem oxydirt-salzsauren Zinn hingegen fällt nur ein weißes Oxyd nieder, wenn man eine Zinkstange hineinstellt.

Spiesglanz.

§. 3512.

Das Spiesglanz (*Antimoine.* Stibium) ist ein unedles Metall von einer vortrefflichen, weißen Farbe, nicht sehr hart, aber so spröde, daß es sich pulvern läßt. Es besteht aus Blättern, die sich nach allen Richtungen durchkreuzen, und dieses Gefüge ist auch äußerlich an ihm wahrzunehmen, vorzüglich wenn man es nach dem Schmelzen recht langsam hat erkalten lassen. Es bildet sich dann auf der Oberfläche ein regelmäßiger Stern.

Man findet das Spiesglanz in der Natur 1) gediegen, als reines Metall; 2) oxydirt; 3) vererzt, als graues Spiesglanzerz aus Spiesglanz und Schwefel, als Federerz aus Spiesglanz, Eisen, Arsenik, Silber und Schwefel; als rothes und weißes Spiesglanzerz. S. *Kästners* mineralogische Tabellen. S. 52. 53.

§. 3513.

Das spezifische Gewicht des Spiesglanzes ist 6,702 bis 6,860. An der Luft verliehrt es wenig von sei-

nem Glanze, und scheint sich kaum zu oxydieren. Es besitzt keinen Geschmack, wohl aber einen Geruch, wenn es gerieben wird, und das Wasser verändert es nicht.

§. 3514.

Das Spiesglanz schmelzt sehr leicht im Feuer, doch erst nach dem Glühen, und man schätzt die dazu erforderliche Hitze auf 345° Reaumur. Läßt man das geschmolzene Metall langsam erkalten, nimmt dann die Rinde hinweg, die sich oben gebildet hat und gießet den noch flüßigen Theil ab, so findet man die innere Höhlung mit pyramidalischen, octaedrischen Krystallen besetzt. In der Weißglühhitze läßt es sich in verschlossenen Gefäßen vollständig sublimiren, und gehört also unter die flüchtigen Metalle.

§. 3515.

In einer niedern Temperatur erleidet das Spiesglanz an der Luft keine Veränderung, wenn es aber geschmolzen dem Zutritte der Luft ausgesetzt wird, so wird es sehr schnell oxydirt. Es entsteht ein weißer Rauch, der sich in Gestalt schöner, weißer, glänzender Nadeln anlegt, die ein unvollkommenes Spiesglanzoxyd sind. Man gewinnt dieses Oxyd am besten, wenn man einen geräumigen Schmelztiegel zur Hälfte mit Spiesglanz anfüllt, einen andern Tiegel umgekehrt darauf stürzt, und den untern Tiegel so lange glühend erhält, bis sich im obern Tiegel eine hinlängliche Menge Oxyd angelegt hat. Auf diese Art

erhält das Metall 20 Procent Gewichtszunahme, und sie ist vielleicht noch bedeutender, denn ein beträchtlicher Theil geht bei der Arbeit doch verlohren.

§. 3516.

Das auf diese Art erhaltene Spiesglanzoxyd ist flüchtig, und läßt sich in verschlossenen Gefäßen vom neuen sublimieren, auch scheint es eine salzartige Natur zu besitzen, denn es ist in Wasser löslich, wiewohl nur in sehr geringer Menge, denn das Wasser nimmt davon nur 0,00013 in sich.

§. 3517.

Setzt man das Spiesglanz einer Hitze bei dem Zugange der Luft aus, wobei es nicht schmelzt, so verwandelt es sich in ein schwarz-graues Oxyd (*Oxyde d'antimoine noir*), das ebenfalls ein unvollkommenes Oxyd, und noch weit flüchtiger, als das vorige ist, und sich leicht in dasselbe verwandelt. Die Desoxydation dieser beiden Oxyde hält wegen ihrer Flüchtigkeit schwer, erfordert genau verschlossene Gefäße, und ist doch mit Verlust verbunden. Ein gutes Reducirmittel, das, nach Hassenfratz, mehr als alle die andern leistet, ist das rohe, weinsteinsaure Kali (Weinstein).

Hassenfratz über die Mittel, das Spießglanzmetall aus seinen Erzen zu ziehen; in von Crells chem. Annal. 1800. B. I. S. 174. übers. aus den *annal. de chim.* T. XXXI. S. 154. ff.

§. 3518.

Wegen der Flüchtigkeit des unvollkommenen Spiesglanzoxydes läßt sich dasselbe durch bloses Glühen im Feuer durch den Zutritt der Luft nicht in vollkommenes Oxyd verwandeln. Allein durch Verpuffen mit salpetersaurem Kali erreicht man diesen Zweck sehr gut, wenn man nähmlich ein Theil Spiesglanz fein pulvert, mit zwei Theilen salpetersaurem Kali vermengt, und in einen glühenden Schmelztiegel allmählig einträgt. Die Verpuffung ist äusserst lebhaft, und mit einer schönen, weißen Flamme begleitet, und im Rückstande findet man das Spiesglanzoxyd mit ätzendem Kali verbunden, von welchem man es mit heissem Wasser befreien kann.

Das durchs Verpuffen erhaltene Spiesglanzoxyd ist in den Apotheken unter dem Namen schweistreibendes Spiesglanz, mineralischer Bezoar bekannt.

§. 3519.

Das auf diese Art erhaltene Oxyd besitzt jetzt eine weiße Farbe, und ist nun ein vollkommenes Spiesglanzoxyd, das sich von den vorigen grauen und krystallisirten sehr wesentlich unterscheidet. Es ist nämlich sehr feuerbeständig und völlig unschmackhaft. Merkwürdig ist es, daß dieses Oxyd kein Brechen erregt, da alle andern unvollkommenen Spießglanzoxyde heftige Emetica sind.

§. 3520.

Das Spiesglanz ist aber noch mehrerer Stufen der Oxydation fähig, und, nach Thenarts Versuchen,

giebt es vorzüglich sechs verschiedene Oxyde. Das erste Spiesglanzoxyd, das am wenigsten Sauerstoff enthält, ist das schwarze oder vielmehr schwarzgraue (*Oxyde d'antimoine noir*). Dieses enthält 0,02 Sauerstoff. Man erhält es durch gelindes Rösten des Spiesglanzes, oder auch wenn man die nachher anzuführende Auflösung des Spiesglanzes in Salzsäure durch Eisen niederschlägt. Das zweite ist das kastanienbraune Oxyd (*Oxyde d'antimoine brun-marron*). Dieses enthält 0,16 Sauerstoff. Man erhält dieses Oxyd, wenn man das weiße Oxyd in einem Schmelztiegel erhitzt. Das dritte ist das pommeranzenfarbene (*Oxide d'antimoine orangé*) welches 0,18 Sauerstoff enthält, und wird, wie das vorige, aus dem weißen Oxyde durch Glühen erhalten. Das vierte ist das gelbe Spiesglanzoxyd (*Oxide d'antimoine jaune*). Es ist von dem vorigen wenig unterschieden und erhält nur etwas Sauerstoff mehr, ohngefähr 0,19; man bereitet es, wenn man das weiße Spießglanzoxyd ein wenig schwächer, und nicht so lange erhitzt, als das zweite und dritte. Das fünfte Spiesglanzoxyd ist weiß, enthält 0,20 Sauerstoff, ist aber doch noch kein vollkommenes Oxyd; man erhält es, wenn man das nachher anzuführende salzsaure Spiesglanz durch Kali zerlegt. Das sechste Oxyd endlich ist auch weiß, und wird durch Verpuffen mit salpetersaurem Kali erhalten (§. 3519), wie wir vorhin bemerkt haben.

Rapport ſur la mémoire du cit. *Thenart*, concernant les différens états de l'oxide d'antimoine et ſes combinaiſons avec l'hydrogène ſulfuré; in den *Annal. de chim.* Tom. XXXII. S. 257. ff. Auszug einer Abhandlung des Bürgers Thenart über die verſchiedenen Zuſtände des Spiesglanzoxydes, und über ſeine Verbindung mit der Hydrothionſäure; in Trommsdorffs Journ. d. Pharmac. B. IX. S. I. S. 174. ff. überſ. aus dem *Journ. de la Soc. des Pharmac.* III. An. No. V. S. 461. ff.

§. 3521.

Dieſe verſchiedenen Oxyde zeichnen ſich auch durch andere Eigenſchaften aus, und ihre genauere Beſtimmung verdanken wir ebenfalls Thenart. Das ſchwarze Oxyd iſt dem metalliſchen Zuſtande ſehr nahe, und wenn man es in einer gelinden Hitze trocknet, ſo entzündet es ſich. Das kaſtanienbraune, das pommeranzenfarbene und das gelbe Oxyd laſſen ſich im Feuer ohne Zuſatz wieder herſtellen, welches ſehr merkwürdig iſt. Im Waſſer löſen ſie ſich nicht im geringſten, wohl aber löſen ſie ſich in Salzſäure auf. Bei dieſer Auflöſung entwickelt ſich Waſſerſtoffgas; ſie zerlegen alſo einen Theil Waſſer, und oxydieren ſich mehr. — Das weiße Oxyd, welches man durch Zerſetzung des ſalzſauren Spiesglanzes erhält, iſt in geringer Menge im Waſſer löslich, und es hängt ihm auch immer eine kleine Quantität Salzſäure an, die ſich durch Abwaſchen

nicht trennen läßt. Das weiße Oxyd, das durch Verpuffen mit salpetersaurem Kali gewonnen (§. 3520.) wird, enthält, nach Thenart, 0,2 Kali, mit dem es genau verbunden ist. Durch Digestion mit Salpetersäure läßt sich das Kali abscheiden, und das nun zurückbleibende gut abgewaschene Oxyd ist jetzt vollkommenes, reines Spiesglanzoxyd von 0,32 Sauerstoff. Dieses löset sich durchaus nicht mehr im Wasser, ist im Feuer nicht flüchtig, noch durch bloße Hitze wieder herzustellen, aber leicht durch Hülfe eines kohlenstoffhaltigen Flusses. Mit dem vierten Theile seines Gewichts metallischen Spiesglanzes vermischt, giebt es ein sehr gutes gelbes Oxyd.

Spiesglanz und Säuren.

§. 3522.

Wenn man Spiesglanz in gelinder Wärme mit konzentrirter Schwefelsäure digerirt, so wird es oxydirt und in ein weißes Pulver verwandelt, zugleich entwickelt sich schwefligte Säure. Die darüber stehende Flüssigkeit enthält nur eine sehr unbedeutende Menge Spiesglanz aufgelöst. Wird die Mischung lange kochend behandelt, mit vielem Wasser verdünnt, und filtrirt, so findet man in der Flüssigkeit oft keine Spur von Metall. Wird aber die konzentrirte Schwefelsäure mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt,

und mit grauem Spiesglanzoxyde digerirt, so wird dieses in eine weiße Masse verwandelt, und die darüberstehende Flüssigkeit giebt allerdings ein schwefelsaures Spiesglanz (*Sulfate de antimoine.* Stibium sulphuricum) in kleinen spießigen Krystallen, die an der Luft gleich wieder zerfließen, viele überschüssige Säure enthalten, und durch Wasser zersetzt werden. Die weiße Masse, die sich absondert, ist kein reines Spiesglanzoxyd, sondern enthält noch Schwefelsäure.

Bucholz in seinen *Beiträgen zur Erweit. der Chem.* H. I. S. 57. 58.

§. 3523.

Die schweflichte Säure greift weder in der Wärme, noch in der Kälte das Spiesglanz an; allein aus mehrern andern Auflösungen dieses Metalles in Säuren, vorzüglich in der Salzsäure, schlägt die schwefligte Säure ein schwefligtsaures Spiesglanz (*Sulfite d'antimoine.* Stibium sulphurosum) nieder, das im Wasser nicht löslich, im Feuer flüchtig und zersetzbar ist, und durch Kohle sich leicht wieder herstellen läßt. Die Schwefelsäure scheidet daraus die schwefligte Säure ab.

§. 3524.

Die Salpetersäure wirkt mit außerordentlicher Heftigkeit auf das Spiesglanzmetall, selbst in der Kälte und

wenn sie mit Wasser verdünnt ist. Sie verwandelt das Spiesglanz in vollkommenes, weißes Spiesglanzoxyd, das als solches sich nicht in der übrigen Säure löset, und also damit keine wahre Salzverbindung giebt. Wenn man die darüberstehende Flüssigkeit zur Trockne abraucht, so erhält man zwar einen Rückstand, den man sonst für salpetersaures Spiesglanz hielt, der aber nichts anders als salpetersaures Ammoniak ist. Das Spiesglanz zerlegt nehmlich nicht nur die Salpetersäure, sondern auch das damit verbundene Wasser, und indem sie beiden den Sauerstoff entzieht, so verbindet sich der Wasserstoff mit dem Stickstoffe zu Ammoniak, das nun mit der andern, noch unzerlegten Säure in Verbindung tritt. Reibt man die dickliche Masse mit ätzendem Kalk oder Kali zusammen, so entwickelt sich der Geruch des Ammoniaks sehr lebhaft.

§. 3525.

Die Phosphorsäure greift das Spiesglanz auf nassem Wege kaum an. Das graue Spiesglanzoxyd wird von dieser Säure aufgelöst, und liefert damit eine nicht krystallisirbare Salzmasse, die man phosphorsaures Spiesglanz (*Phosphate d'antimoine.* Stibium phosphoricum) nennt, welches aber noch eine genauere Untersuchung verdient. Im Feuer soll es zu einem durchsichtigen Glase fließen.

§. 3526.

Die Arsenikſäure löſet das Spiesglanz in der Wärme und in der Kälte auf, wiewohl ſehr langſam. Die Flüſſigkeit wird durch Waſſer zerſetzt, aber der Niederſchlag iſt weder reines noch arſenikſaures Spiesglanz, ſondern arſenigtſaures Spiesglanz (*Arſenite d'antimoine.* Stibium arſenicoſum) weil die Arſenikſäure durch das Spiesglanz in arſenigte Säure verwandelt wird. Aus den Auflöſungen in andern Säuren ſchlägt die Arſenikſäure das Spiesglanz nicht nieder, wohl aber thun dieſes die arſenikſauren Salze durch doppelte Wahlverwandtſchaft, und dieſer Niederſchlag iſt wahres arſenikſaures Spiesglanz (*Arſeniate d'antimoine.* Stibium arſenicicum). In manchen Fällen möchte aber doch auch der Niederſchlag wohl arſenigtſaures Spiesglanz ſeyn. — Auf trocknem Wege wird die Arſenikſäure durch das Spiesglanz zerlegt, es ſublimirt ſich Arſenik, indem der Sauerſtoff an das Spiesglanz tritt.

§. 3527.

Ein molybdänſaures Spiesglanz (*Molybdate d'antimoine.* Stibium molybdaenicum) läßt ſich, nach meinen Verſuchen, darſtellen, wenn man eine Löſung des molybdänſauren Kali in ſalzſaures Spiesglanz ſchüttet. Es entſteht ein klümpriger Niederſchlag, der eine weiße Farbe beſitzt, die ſich nach dem Trocknen ins Gelbe zieht. Im kochenden Waſſer

löst es sich auf, und die Zinnauflösung bewirkt einen Niederschlag, die Salpetersäure zersetzt es nicht vollkommen. — Das wolframsaure Spiesglanz (*Tunstate d'antimoine.* Stibium wolframicum) ist noch unbekannt.

§. 3528.

Das chromiumsaure Spiesglanz (*Chromate d'antimoine.* Stibium chromicum) wird erhalten, wenn man chromiumsaures Kali in eine Auflösung des Spiesglanzes in eine Säure schüttet. Es fällt, nach meinen Versuchen, als ein gelblichweißes Pulver zu Boden.

Trommsdorff a. a. O. S. 136.

§. 3529.

Die Kohlenstoffsäure scheint wenig Verwandtschaft zum Spiesglanze zu besitzen, denn kohlenstoffsaures Wasser löset nichts davon auf. Auch das vollkommene Spiesglanzoxyd nimmt nur wenig Kohlenstoffsäure an, und löset sich auch im kohlenstoffsauren Wasser nicht.

§. 3530.

Die Essigsäure wirkt langsam auf das Spiesglanz, löset es aber doch auf. Schneller erhält man eine Auflösung, wenn man konzentrirte Essigsäure und unvollkommenes Spiesglanzoxyd anwendet. Die Auflö-

sung giebt bei dem Verdunsten keine Krystalle. Sonst wird dieses flüssige, essigsaure Spiesglanz (*Acetite d'antimoine.* Stibium aceticum) durch die meisten andern Säuren, durch Alkalien und Erden und im Feuer zersetzt.

§. 3531.

Die Sauerkleesäure wirkt kaum auf das metallische Spiesglanz, das unvollkommen oxydirte hingegen löset sie in geringer Menge auf, und giebt damit ein sauerschmeckendes, körniges, im Wasser schwerlösliches Salz, sauerkleesaures Spiesglanz (*Oxalate d'antimoine.* Stibium oxalicum). Auch aus der Auflösung des Spiesglanzes in Schwefelsäure und Essigsäure schlägt es die Sauerkleesäure nieder.

§. 3532.

Das korksaure, das äpfelsaure und das citronensaure Spiesglanz (*Suberate d'antimoine*, *Malate d'antimoine*, *Citrate d'antimoine*) verdienen erst untersucht zu werden, und sind zur Zeit nur problematisch bekannt.

§. 3533.

Die Weinsteinsäure wirkt auf das metallische Spiesglanz bei dem Kochen und Digeriren nicht, auch vom vollkommenen Spiesglanzoxyde nimmt sie nur wenig in sich, aber die unvollkommene Oxyde löset sie auf,

und liefert damit ein weinsteinsaures Spiesglanz (*Tartrite d'antimoine*. Stibium tartaricum). Dieses Salz schießt in vierseitigen Krystallen an, die an der Luft nicht trocken bleiben, sondern zerfließen, sich im Wasser lösen lassen, ohne zersetzt zu werden, und immer einen Ueberschuß von Säure zeigen.

Bergman Opusc. Vol. I. S. 352. Ueber den Spiesglanzweinstein, und die Bereitung eines weinsteinsauren Spiesglanzes, von Hrn. A. Bosse; in Trommsdorffs Journ. d. Pharm. 9. B. 2. St. S. 98. ff.

§. 3534.

Die Galläpfeltinktur schlägt die Auflösung des Spiesglanzes in Säuren graublaulich nieder; es verdient aber noch untersucht zu werden, ob dieser Niederschlag reines, gallussaures Spiesglanz (*Gallate d'antimoine*. Stibium gallaceum) ist, oder ob er Extrakt und Adstringens enthält.

§. 3535.

Die Benzoesäure löset, nach meinen Versuchen, das metallische Spiesglanz nicht auf, sehr leicht aber das unvollkommen oxydirte. Das benzoesaure Spiesglanz (*Benzoate d'antimoine*. Stibium benzoicum) liefert eine weiße, blättrige, im Wasser und

Alkohol

Alkohol lösliche Masse, woraus die Salzsäure sogleich die Benzoesäure abscheidet.

Trommsdorff a. a. O. S. 180.

§. 3536.

Die Börnsteinsäure greift das metallische Spiesglanz nicht an, das oxydirte aber nimmt sie auf, doch ist das daraus entstehende börnsteinsaure Spiesglanz (*Succinate d'antimoine.* Stibium succinicum) noch nicht näher untersucht worden.

§. 3537.

Die Ameisensäure wirkt, nach Arvidson, auf das metallische Spiesglanz nicht, allein das unvollkommene Spiesglanzoxyd löset sie auf, doch ist das ameisensaure Spiesglanz (*Formiate d'antimoine.* Stibium formicicum) eben so wenig untersucht, als das fettsaure und das blasensteinsaure Spiesglanz.

§. 3538.

Das blausaure Kali schlägt das Spiesglanz aus seinen Auflösungen in den Säuren weiß nieder, und dieser Niederschlag ist blausaures Spiesglanz (*Prussiate d'antimoine.* Stibium borussicum). Nach Wenzel soll das durch Alkalien aus der salpetrigtsauren Salzsäure niedergeschlagene Spiesglanzoxyd sich im blausauren Kali auf nassem Wege auflösen.

§. 3539.

Die Hydrothionsäure schlägt das Spiesglanzoxyd aus seinen Auflösungen bald als ein pommeranzenfarbenes, bald als ein dunkel- oder braungelbes Pulver nieder, je nachdem es als vollkommenes, oder unvollkommenes Oxyd aufgelöst war. Der Niederschlag ist nicht immer als reines, hydrothionsaures Spiesglanz (*Hydrothionate d'antimoine.* Stibium hydrothionicum) zu betrachten, sondern er enthält bald mehr bald weniger Schwefel, weil dabei ein Theil der Hydrothionsäure zerlegt wird. Wir werden in der Folge auf diesen Gegenstand zurückkommen.

§. 3540.

Die Salzsäure äussert eine sehr geringe Wirkung auf das metallische Spiesglanz und löset in der Wärme, oder, wenn sie lange darüber stehen bleibt, nur einen kleinen Theil desselben auf. Leichter löset sie die unvollkommenen Spiesglanzoxyde auf. Diese Auflösung bildet durch Verdunsten das salzsaure Spiesglanz (*Muriate d'antimoine.* Stibium muriaticum), das in dünnen, glänzenden Blättern krystallisirt. Bei der Lösung im Wasser wird dieses Salz größtentheils zersetzt, und durch Alkalien und Erden wird es ebenfalls zerlegt.

§. 3541.

Wenn man das zur Trockne abgerauchte, salzsaure Spiesglanz einer Destillation unterwirft, so erhält

man erst eine dünne, nachher aber dickere Flüssigkeit, die in der Kälte eine butterartige Konsistenz annimmt, und gleichsam eine krystallinische Form zeigt An der Luft stößt sie erstickende Dämpfe aus und zieht allmählig Feuchtigkeit an. Sie wurde ehemals Spiesglanzbutter genannt; zum Unterschiede von jenem salzsauren Spiesglanze (§. 3540.) könnte man diese Verbindung rauchendes, salzsaures Spiesglanz nennen.

§. 3542.

Man kann das rauchende, salzsaure Spiesglanz am besten auf nachfolgende Art erhalten. Man reibt einen Theil unvollkommenes, graues Spiesglanzoxyd mit vier Theilen salzsauren Natrum zusammen, bringt das Gemenge in eine Tubulatretorte, die im Sandbade liegt, und an welche ein geräumiger Kolben gekittet worden ist. Gießt dann durch den Tubulus 3 Theile konzentrirte Schwefelsäure, die vorher mit 1 ½ Theilen ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, und destillirt alles zur Trockne über. Die Erklärung dieses Prozesses ist sehr leicht.

§. 3543.

Man sieht das rauchende, salzsaure Spiesglanz für eine Verbindung der oxydirten Salzsäure mit Spiesglanzoxyde an, und hat ihr auch den Namen oxygenirt, salzsaures Spiesglanz (Muriate

d'antimoine oxigené) ertheilt; aber das ist nicht der Fall, denn sonst müßte die Neutralisirung derselben mit Kali bei dem Verdunsten oxydirt-salzsaures Kali geben, was nicht geschieht. Allein eben so wenig ist das Spiesglanzoxyd in dieser Verbindung mehr oxydirt, als in dem vorigen Salze, sondern der Unterschied liegt blos in der größern Konzentration der Säure. Ich halte daher das rauchende, salzsaure Spiesglanz für nichts anders, als eine Verbindung einer sehr konzentrirten Salzsäure mit Spiesglanzoxyd.

§. 3544.

Mit Wasser läßt sich das rauchende, salzsaure Spiesglanz nicht verdünnen, sondern erleidet eine Zersetzung; es fällt nähmlich sogleich ein zartes, weißes Pulver daraus nieder, das man sonst Algarothspulver nannte. Es ist dieses das vorhin (S. 3520.) angeführte fünfte Spiesglanzoxyd, das noch als ein unvollkommenes Oxyd heftiges Brechen erregt. Nach Thenart, enthält es immer noch eine kleine Menge Salzsäure, die sich durch Wasser mit Waschen nicht davon trennen läßt.

Thenart a. a. O.

Nach Scheele, kann man dieses weiße Spiesglanzoxyd auf folgende Art in größerer Menge und wohlfeiler erhalten. Man nimmt zwei Theile rohes Schwefelspiesglanz, verpufft es mit drei Theilen salpetersauren Kali, pülvert die Masse und nimmt nun auf einen Theil derselben 4 Theile Schwefelsäure, die aus einem Theile konzentrirter Säure und 3 Theilen Was-

ser besteht, setzt einen Theil salzsaures Natrum hinzu und digerirt alles in einem Kolben im Sandbade. Die durchgeseihete Flüssigkeit wird dann mit siedendem Wasser vermischt, worauf sich das verlangte weiße Oxyd niederschlägt, das nun sorgfältig mit kochendem Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Die Aetiologie dieses Prozesses wird sich aus dem folgenden ergeben.

§. 3545.

Das Wasser scheidet indessen nicht alles Spiesglanzoxyd aus dem rauchenden, salzsauren Spiesglanze ab, sondern es bleibt noch ein Theil darinne aufgelöset, der sich daraus durch Alkalien niederschlagen läßt und dann von dem vorigen weißen Oxyde nicht unterscheidet. — Mit konzentrirter Salzsäure läßt sich das rauchende, salzsaure Spiesglanz verdünnen, ohne getrübt zu werden. Dann aber scheidet sich bei der Verdünnung mit Wasser auch beträchtlich weniger Oxyd ab, als wenn die Flüssigkeit nicht mit Säure übersetzt worden ist. — Der Alkohol scheidet ebenfalls, wie das Wasser, den größten Theil des Oxyds aus dem rauchenden, salzsauren Spiesglanz ab.

§. 3546.

Trägt man gepulvertes Spiesglanz in gasförmige, oxydirte Salzsäure, so entzündet es sich darinne mit einem vortrefflichen Lichte, und dichte weiße Dämpfe erfüllen das Gefäß, die sich zu einem dicken, rauchenden, salzsauren Spiesglanze verdichten, das von dem vorigen (§. 3540.) nicht verschieden ist. — Oxydirte

Salzsäure und vollkommenes Spiesglanzoxyd verbinden sich nicht mit einander.

§. 3547.

Die salpetrigtsaure Salzsäure ist ein sehr gutes Auflösungsmittel für das Spiesglanz. Man vermischt zu dem Ende fünf Theile starke Salzsäure mit einem Theile konzentrirter Salpetersäure, und trägt nur wenig auf einmal vom Spiesglanze hinein. Die Auflösung ist ungefärbt, sobald die salpetrigte Säure daraus entwichen ist und das Spiesglanz nicht eisenhaltig war. Setzt man aufs neue konzentrirte Salpetersäure hinzu, so entwickelt sich wieder Salpetergas, das Spiesglanz oxydirt sich noch mehr und scheidet sich nun zum Theil als weisses Oxyd ab. — Die Alkalien schlagen das Spiesglanz aus der Auflösung in salpetrigtsaurer Salzsäure nieder, der Niederschlag ist beinahe vollkommenes Spiesglanzoxyd.

§. 3548.

Setzt man zum rauchenden salzsauren Spiesglanze konzentrirte Salpetersäure, so entsteht eine sehr starke Erhitzung, es entwickelt sich viel Salpetergas, und nach einigen Tagen wird alles zu einem dicken Breie. Durch das Abrauchen im Sandbade fällt ein weisses Spiesglanzoxyd nieder, das sich wie vollkommenes Spiesglanzoxyd verhält, und nach dem vollkommenen Abwaschen und Trocknen nicht mehr emetisch ist.

§. 3549.

Die Flußsäure löset das metallische Spiesglanz nicht auf, von dem unvollkommen oxydirten nimmt sie etwas in sich, allein dieses flußsaure Spiesglanz (*Fluate d'antimoine.* Stibium fluoricum) ist noch nicht weiter untersucht worden.

§. 3550.

Auch die Boraxsäure wirkt nicht auf das metallische Spiesglanz, indessen läßt sich ein boraxsaures Spiesglanz (*Borate d'antimoine.* Stibium boracicum) darstellen, wenn man die Auflösung des Spiesglanzes in Säuren mit neutralem, boraxsauren Natrum versetzt. Diese Verbindung verdient aber auch erst noch genauer untersucht zu werden.

Spiesglanz und einige andere Körper.

§. 3551.

Auf das metallische Spiesglanz wirken die kohlenstoffsauren Alkalien nicht, allein die Spiesglanzoxyde werden von den feuerbeständigen, ätzenden Alkalien aufgelöst. Wenn man daher das Spiesglanz mit salpetersaurem Kali verpufft (§. 3518.) und die rückständige Masse mit Wasser auswäscht, so läßt sich aus derselben durch jede Säure noch ein weißes Spiesglanzoxyd niederschlagen, das in dem entstandenen, ätzenden Kali

aufgelöst enthalten war. — Merkwürdig und einer Wiederholung werth ist die Behauptung Marggrafs: daß das metallische Spiesglanz durch öfteres Schmelzen mit Natrum malleabeler werde.

Marggraf chymische Schriften. B. I. S. 190.

§. 3552.

Das Ammoniak wirkt auf nassem Wege auf das metallische Spiesglanz und löst es zum Theil auf, und Säuren scheiden aus dieser Auflösung ein weißes Oxyd ab. Es ist noch nicht untersucht worden, ob sich hierbei das Spiesglanz auf Kosten des Wassers oxydirt, oder ob es den Sauerstoff aus der Luft anziehet. Spiesglanzoxyde lösen sich noch leichter in ätzendem Ammoniak auf. — Weder fette, noch ätherische Oele, noch Alkohol, noch Aether äussern einige Wirkung auf das Spiesglanz.

§. 3553.

Mit dem Schwefel verbindet sich das Spiesglanz sehr leicht, wenn es mit demselben in einem bedeckten Tiegel zusammengeschmolzen wird. Diese Verbindung bildet bei dem langsamen Erkalten eine strahlige Masse von Bleifarbe und einem metallischen Glanze, die das Schwefelspiesglanz (*Sulfure d'antimoine.* Stibium sulphuratum) vorstellt.

§. 3554.

Der Schwefelspiesglanz kömmt sehr häufig in der Natur vor unter dem Namen rohes Spiesglanz, und wird auf eine sehr einfache Art aus seinen Erzen geschmolzen. Gewöhnlich besteht dieses natürliche Schwefelspiesglanz aus 1 Theile Schwefel und 3 Theilen Spiesglanz. Doch wechselt dieses Verhältniß auch ab. Es ist leicht schmelzbar und sehr zerreiblich.

Das Ausschmelzen der rohen Spiesglanzerze geschieht gewöhnlich so, daß man irrdene Töpfe, deren Boden durchlöchert sind, mit dem Erze anfüllt, sie auf andere Töpfe setzt, die in die Erde gegraben, oder mit Steinen umgeben sind, und alle Oeffnungen gut verstopft. Nachher wird um die obern Töpfe Feuer gegeben, worauf das Schwefelspiesglanz schmelzt und in die untern Gefäße herabfließt.

§. 3555.

Wenn man das Schwefelspiesglanz, gröblich gepülvert, in einen flachen Kalzinirscherben schüttet, und über mäßigem Feuer so lange umrührt, bis kein Schwefel und keine schweflichte Säure mehr entweichen, so bleibt ein graues Spiesglanzoxyd zurück (§. 3517.) dem aber noch immer etwas Schwefel anhängt. Man muß aber dieses Rösten nur in einer sehr gelinden Wärme verrichten, weil sonst das Schwefelspiesglanz gleich zusammenfließt. Geschieht dieses, so muß man die Masse wieder kalt werden lassen und von neuem zerreiben. Dieses Rösten ist eine sehr langweilige und beschwerliche Arbeit, sie wird aber erleichtert, wenn man

dem Schwefelspiesglanze etwas Kohlenpulver zusetzt, das die Theile besser von einander hält. Nach geschehener Arbeit muß man das erhaltene graue Oxyd von dem dabei befindlichen Kohlenpulver durch Schlemmen mit Wasser reinigen.

§. 3556.

Das durch das Rösten erhaltene graue Oxyd ist ein unvollkommenes Spiesglanzoxyd, das für sich im Feuer zu einem schönen, hyazinthfarbenen Glase schmelzt, das man Spiesglanzglas (Vitrum Stibii) nennt. Ist aber die Röstung nicht lange genug fortgesetzt worden, so erhält das Glas keine Durchsichtigkeit, und hat man im Gegentheil wieder mit der Röstung zu lange angehalten, so wird auch kein Glas, sondern eine undurchsichtige Schlacke entstehen. In diesem Falle kann man sich aber helfen, wenn man eine geringe Menge Schwefelspiesglanz hinzusetzt. Sonst thut man wohl, wenn man bei der Bereitung dieses verglasten Oxydes erst einen Schmelztiegel bis zum Glühen erhitzt, dann das graue Spiesglanzoxyd hineinschüttet, den Tiegel bedeckt, und so schnell, als es nur möglich ist, alles in Fluß bringt, und dann auf eine erwärmte Marmorplatte oder Kupferplatte ausgießet. Man muß bei dem Schmelzen sorgfältig alle eiserne Geräthe vermeiden, und das Hineinfallen der Kohlen zu verhindern suchen.

Macquer's chemisches Wörterb. Artikel Spiesglas. *Bergman* Opusc. Vol. III. S. 166.

§. 3557.

Das verglaste Spiesglanzoxyd besitzt eine schöne, hyazinthrothe Farbe und ist vollkommen durchsichtig, wenn es gut gerathen ist. Es ist sehr spröde, mäßig hart und läßt sich daher leicht pulvern. Im Flusse löset es die Erden auf, daher es gewöhnlich auch einen Theil Kieselerde des Schmelzgefäßes in sich enthält, der sich meist als Gallerte abscheidet, wenn man es in Säuren auflöst. Das Spiesglanz befindet sich in diesem glasartigen Zustande nur als unvollkommenes Oxyd, denn es wirkt emetisch, und detonirt mit dem salpetersauren Kali im Feuer, wobei es sich erst in ein vollkommenes Oxyd verwandelt. Nach Thenart, befindet es sich in dem zweiten Zustande der Oxydation (S. 3520.) als kastanienbraunes Oxyd.

§. 3558.

Das weiße, vollkommene Spiesglanzoxyd enthält zu viel Sauerstoff, um in den glasartigen Zustand überzugehen. Wenn man aber acht Theile weißes, vollkommenes Spiesglanzoxyd mit einem Theile Schwefel genau vermengt, und es in einem bedeckten Tiegel in einen gleichartigen Fluß bringt und dann ausgießt, so erhält man, nach Bergman, ebenfalls ein schönes, verglastes Spiesglanzoxyd, das sich von dem vorigen nicht

unterscheidet. Der Schwefel entzieht hierbei dem vollkommenen Spiesglanzoxyde einen Theil Sauerstoff und versetzt es dadurch wieder in den Zustand eines unvollkommenen Oxyds. — Sowohl das graue Spiesglanzoxyd, als auch das verglaste Spiesglanzoxyd lassen sich im Feuer wieder herstellen, wenn man sie im bedeckten Tiegel mit ihrem doppelten Gewichte kohligten Kali oder Weinstein schmilzt.

§. 3559.

Das Schwefelspiesglanz läßt sich auf nassem Wege ebenfalls zerlegen, wenn man es mit einer Mischung von drei Theilen starker Salzsäure und einem Theile starker Salpetersäure digerirt. Das Metall löset sich bald auf, wenn eine hinreichende Menge Säure vorhanden ist, und der Schwefel bleibt unaufgelöst liegen und scheidet sich ab. — Auch schon die Salzsäure löset während dem Digeriren aus dem Schwefelspiesglanze das Metall auf, wobei sich Hydrothionsäure bildet. Es wird nähmlich dabei Wasser zerlegt, und der frei gewordene Wasserstoff entweicht in Verbindung mit dem Schwefel als Hydrothionsäure. Ein Theil Schwefel bleibt zurück, und wenn er von allen metallischen Theilen befreiet werden soll, so muß er zu wiederhohlten Mahlen mit Säure gekocht werden.

§. 3560.

Das Schwefelkali löset auf trocknem Wege das Spiesglanz vollkommen auf. Wenn man daher gleiche

Theile Schwefelspiesglanz und Kali im Feuer zusammenschmilzt, so erhält man eine rothbraune Masse, die man sonst Spiesglanzleber nannte, die aber richtiger kalisches Schwefelspiesglanz (Stibium sulphuratum kalisatum) heißt. Sie wird an der Luft bald feucht und stößt dann den Geruch der Hydrothionsäure aus.

§. 3561.

Vermengt man gleiche Theile Schwefelspiesglanz und salpetersaures Kali, und trägt das Gemenge löffelweise in einen glühenden Schmelztiegel, so entsteht eine Detonation, und man erhält nach dem Erkalten ebenfalls ein kalisches Schwefelspiesglanz, das sich von dem vorigen dadurch unterscheidet, daß es an der Luft nicht feucht wird. Da hierbei durch die Gewalt der Explosion fast die Hälfte der Mischung verlohren geht, so thut man wohl, wenn man, nach Bergmanns Rathe, das Gemenge in einen kalten Schmelztiegel schüttet und gelinde nach und nach bis zum Schmelzen erhitzt; auf diese Art erleidet man kaum 0,01 Verlust. — Ist nach geschehener Detonation die Masse gut geflossen, so findet man nach dem Erkalten im Tiegel zweierlei Massen, oben eine leichtere, graue und salzigte, die aus schwefelsaurem Kali und Spiesglanztheilen besteht, und unten eine rothbraune, dichte, welche das eigentliche kalische Schwefelspiesglanz ist.

§. 3562.

Die Aetiologie des Prozesses ist folgende: ein Theil des Schwefels verbindet sich mit dem Sauerstoffe der Säure des salpetersauren Kali, und ein Theil des Spiesglanzes ebenfalls, und wird unvollkommen oxydirt. Ein anderer Theil des Schwefels aber, der aus Mangel einer hinlänglichen Menge des salpetersauren Kali unverändert bleibt, verbindet sich mit dem freigewordenen Kali des salpetersauren Salzes zum Schwefelkali, und dieses löset nun das unvollkommene, oxydierte Spiesglanz auf. Die entstandene Schwefelsäure aber tritt ebenfalls mit einem Theile Kali zum salpetersauren Kali zusammen. Der Unterschied dieser, durch Salpeter erhaltenen Spiesglanzverbindung von jener durch Schmelzen mit Kali bereiteten (§. 3560.) besteht also darinne, daß in ersterer sich das Metall in etwas oxydirtem Zustande befindet, da es in der letztern als Metall, oder doch nur mit äußerst wenig Sauerstoff verbunden, enthalten ist. Nach Thenart, ist es in der ersten Verbindung als das zweite Oxyd, d. h. als kastanienbraunes Spiesglanzoxyd enthalten.

§. 3563.

Wenn man das kalische Schwefelspiesglanz, das durch Detonation mit salpetersaurem Kali bereitet ist, mit Wasser auskocht, so löset sich ein groser Theil auf, ein anderer Theil aber bleibt als ein rothbraunes Pulver auf dem Filtrum zurück. Man nannte es sonst Me-

tallsafran, oder Spiesglanzsafran. Selbst nach dem sorgfältigsten Auswaschen mit Wasser und scharfen Austrocknen entwickelt dieses Pulver Hydrothionsäure, wenn es mit Salzsäure übergossen wird, worinne es sich leicht auflöst. Dieses Pulver ist wahrscheinlich nichts anders, als das kastanienbraune Spiesglanzoxyd, in Verbindung mit etwas Hydrothionsäure, und vielleicht auch etwas Schwefel. Es löset sich auch leicht in schwachen Säuren, z. B. in Weinsteinsäure auf, und bildet damit Brechen erregende Salze.

§. 3564.

Wenn man 3 Theile rohes saures, weinsteinsaures Kali (Weinstein) mit 4 Theilen Schwefelspiesglanz und 1½ Theilen salpetersauren Kali vermengt, und in einem glühenden Tiegel allmählig verpuffen läßt, so bildet sich ebenfalls auch ein kalisches Schwefelspiesglanz. Da aber hier die Menge des erzeugten Schwefelkali nur wenig beträgt, und das oxydierte Spiesglanz durch den Kohlenstoff des weinsteinsauren Salzes wieder hergestellt wird, so scheidet sich ein Theil des Metalles ab. Wenn man daher die Mischung nach dem Verpuffen gut fließen läßt, und dann in einen erwärmten Giesspuckel gießt, so findet man nach dem Erkalten auf dem Boden das Spiesglanz in reiner, metallischer Gestalt, das aber am Gewichte nur ohngefähr den vierten Theil des angewandten Schwefelspiesglanzes beträgt, und obenauf sitzt ein wahres kalisches Schwefelspiesglanz,

das eine rothbraune Farbe hat, und sich eben so verhält, wie das durch salpetersaures Kali bereitete (§. 3561.), nur daß es mehr Kali enthält.

Das auf diese Art erhaltene metallische Spiesglanz nannte man sonst einfachen Spiesglanzkönig, das aufsitzende kalischen Spiesglanz oder Schlacken des Spiesglanzkönigs.

§. 3565.

Wenn man einen Theil sehr fein gepulvertes Schwefelspiesglanz mit vier Theilen Kali kocht, das entweder ganz rein, oder zum Theil mit Kohlenstoffsäure verbunden ist, und mit 16 bis 20 Theilen Wasser eine Zeitlang kocht, dann die Flüssigkeit heiß durchseihet und langsam erkalten läßt, so schlägt sich während dem Erkalten ein dunkel-gelbrothes Pulver nieder, das man sonst Mineralkermes, Spiesglanzkermes oder Kermes nannte. Auf dem Filtrum bleibt Schwefelspiesglanz übrig, und dieses kann von neuem mit Kali ausgekocht und zur Bereitung des Kermes angewandt werden. Aus der Flüssigkeit, aus der sich der Kermes abgeschieden hat, schlagen Säuren noch ein helleres Präparat nieder, das eine Orangefarbe besitzt, und welches wir hernach werden kennen lernen.

§. 3566.

Thenart untersuchte den Kermes und fand in hundert Theilen desselben 20,29 Hydrothionsäure, 4,15 Schwefel,

Schwefel, und 72,76 kastanienbraunes Spiesglanz-oxyd. Mir scheint indessen der Schwefel ein zufälliger Bestandtheil des Kermes zu seyn, denn ich habe in frisch bereitetem Kermes keinen Schwefel angetroffen.— Läßt man, nach meinen Versuchen, in die Auflösung des Spiesglanzes in Weinsteinsäure Essigsäure oder eine andere Säure, die keine Zersetzung der Hydrothionsäure bewirkt, Hydrothionsäure strömen, oder versetzt man sie mit hydrothionsaurem Kali, so erfolgt in beiden Fällen ein Niederschlag, der sich wie Kermes verhält. Der Kermes dürfte daher wohl nicht unschicklicherweise hydrothionsaures Spiesglanzoxyd (*Hydrothionate d'antimoine oxidé*. Stibium hydrothionicum oxydatum) genannt werden.

Thenart a. a. O. Trommsdorff über den goldfarbenen Spiesglanzschwefel und den mineralischen Kermes, in seinem Journ. d. Pharmac. B. VIII. St. I. S. 128. ff.

§. 3567.

Die Entstehung des Kermes läßt sich auf folgende Art erklären. Das Kali, das mit dem Schwefelspiesglanze gekocht wird, löset davon einen Theil auf, und diese Auflösung zerlegt nun das Wasser. Der Sauerstoff des Wassers verbindet sich nähmlich mit einem Theile Spiesglanz, und verwandelt es in Spiesglanzoxyd, während der Wasserstoff sich mit dem Schwefel zur Hydrothionsäure verbindet. Die erzeugte Hydro-

thionsäure verbindet sich zum Theil mit dem Spiesglanzoxyde zum Kermes, zum Theil mit dem Kali, und das hydrothionsaure Kali erhält den Spiesglanzkermes in der Hitze aufgelöst, bei dem Erkalten hingegen scheidet sich derselbe ab. Daß die rückständige Flüssigkeit aber auch noch Spiesglanztheile enthält, erfahren wir, wenn wir nach der freiwilligen Ausscheidung des Kermes eine Säure hinzutröpfeln. Es entwickelt sich jetzt eine Menge gasförmige Hydrothionsäure, und es fällt ein orangefarbenes Pulver zu Boden, das man Spiesglanzschwefel, oder goldfarbenen Spiesglanzschwefel nennt. Nach Thenarts Versuchen ist dieser Präcipitat von dem vorigen darinne unterschieden, daß er weniger Hydrothionsäure, mehr Schwefel und weniger Spiesglanzoxyd enthält, und daß sich dieses Spiesglanzoxyd in der Stufe der Oxydation befindet, auf der es mit einer Orangefarbe erscheint (§. 3520.). Hundert Theile enthalten 17,87 Hydrothionsäure, 11,73 Schwefel und 68,30 orangefarbenes Spiesglanzoxyd. — Nach meinen Versuchen unterscheidet sich dieser orangefarbene Präcipitat von jenem dadurch, daß er Schwefel, eine geringere Menge Hydrothionsäure und Spiesglanzoxyd enthält. — Damit stimmt nun auch die gegebene Erklärung des Prozesses überein. Nachdem sich nehmlich aus der Auflösung ein Theil des Spiesglanzoxydes mit Hydrothionsäure als Kermes abgeschieden hat, so sind in der übrigen Flüssigkeit noch enthalten Kali, Schwefel,

Hydrothionsäure und Spiesglanzoxyd; die hinzugesetzte Säure verbindet sich mit dem Kali und bewirkt die gänzliche Abscheidung der mit demselben verbundenen Substanzen, ein Theil der Hydrothionsäure entweicht also gasförmig, ein anderer Theil aber fällt, mit dem Schwefel und Spiesglanzoxyde verbunden, zu Boden, und bildet den orangefarbenen Spiesglanzschwefel, oder, wie man ihn richtiger benennen könnte, das Hydrothion-Schwefel-Spiesglanz-Oxyd.

Trommsdorff a. a. O.

§. 3568.

Wenn man, nach meinen Versuchen, in eine gesättigte Auflösung des Spiesglanzes in salpetrigtsaurer Salzsäure gasförmige Hydrothionsäure gehen läßt, so verbindet sich diese mit dem Spiesglanzoxyde, und es fällt anfangs ein schönes, hydrothionsaures Spiesglanzoxyd oder Kermes nieder. Jetzt wird natürlich ein Theil der Säure der Auflösung frey, kömmt nun von neuem Hydrothionsäure hinzu, so wirkt die freigewordene Salpetersäure auf dieselbe, und indem sie etwas von derselben zersetzt, scheidet sich der Schwefel ab, der jetzt in Gesellschaft der unzerlegten Hydrothionsäure, die sich eines Theils des Spiesglanzoxydes bemächtiget hat, zu Boden fällt, und es entsteht daher ein orangefarbener Spiesglanzschwefel. Es ist leicht einzusehen, daß immer mehr Säure frei wird, je mehr Spiesglanzoxyd sich ausscheidet, folglich wird immer mehr

der zugesetzten Hydrothionsäure dekomponirt. Der Niederschlag muß nun immer mehr Schwefel enthalten, und in der That wird seine Farbe immer heller und heller, jemehr sich die Operation ihrem Ende nähert, und wenn man die Niederschläge von Zeit zu Zeit sammelt, so findet man bei der Untersuchung, daß bei ihnen die Farbe im Verhältniß mit der Menge des Schwefels steht. Durch diesen Versuch wird jene Erklärung sehr bestätiget.

§. 3569.

Der Kermes scheidet sich also aus der Flüssigkeit des mit Kali gekochten Spiesglanzes freiwillig ab, die Säuren hingegen schlagen den goldfarbenen Spiesglanzschwefel nieder. Man möchte fragen: warum die Säuren nicht auch das noch Aufgelöste als Kermes niederschlagen? und ich glaube, der Grund hiervon liegt darinne, daß die Säuren auch den Schwefel niederschlagen, der mit dem Kali verbunden war; dieser ändert das Mischungsverhältniß ab und verursacht auch, daß nicht so viel Hydrothionsäure bei dem Niederschlage bleiben kann, sondern daß ein Theil als Gas entweicht.

§. 3570.

Wenn man das alkalische Schwefelspiesglanz oder die Schlacken, die bei der vorhin angeführten Bereitung des Spiesglanzes (§. 3564.) zum Vorschein kommen, in kochendem Wasser löst und nach dem Fil-

triren kalt werden läßt, so scheidet sich Kermes ab. Tröpfelt man nun Schwefelsäure oder eine andere Säure hinein, so erscheint noch ein dunkler Niederschlag, der sich ebenfalls wie Kermes verhält, und bei fortgesetztem Zugießen der Säure kömmt endlich ein schöner, goldfarbener Spiesglanzschwefel zum Vorschein. Die ersten Niederschläge enthalten keinen Schwefel, sondern nur Spiesglanzoxyd und Hydrothionsäure, die letztern aber etwas Schwefel, was ihre Farbe heller macht. Diese Erscheinung gründet sich auf folgendes: die wässerige Lösung des kalischen Schwefelspiesglanzes kann man ansehen als eine Verbindung von hydrothionsaurem Kali, hydrothionsaures Spiesglanzoxyd und Schwefelkali, auch befindet sich etwas schwefelsaures Kali dabei, was durch die Zerlegung des Wassers entstanden ist. In der Kälte scheidet sich ein Theil des hydrothionsauren Spiesglanzoxydes ab, weil es in dieser niedern Temperatur von derselben Menge des Lösungsmittels nicht mehr gelöst erhalten werden kann. Die hinzugesetzte Säure zersetzt nun das hydrothionsaure Kali, und bewirkt dadurch von neuem einen Niederschlag des hydrothionsauren Spiesglanzoxydes. Ist nun das hydrothionsaure Kali beinahe, oder gänzlich durch die hinzugesetzte Säure zerlegt, und es wird von neuem Säure hineingebracht, so wirkt diese auch auf den Theil Kali, der mit Schwefel verbunden ist, und scheidet den Schwefel ab, der sich mit dem hydrothionsauren Spiesglanzoxyde verbindet, einen

Theil der Hydrothionsäure abscheidet und so den goldfarbenen Spiesglanzschwefel bildet. Nach den bis jetzt vorhandenen Thatsachen scheint mir diese Erklärung die wahrscheinlichste zu seyn.

§. 3571.

Ehemals wurde der goldfarbene Spiesglanzschwefel blos durch allmählige Präcipitationen aus den Schlacken des Spiesglanzes auf die vorhin angezeigte Art bereitet. Nachher aber verkürzte man diese Methode, indem man der Auflösung mehr Schwefel zusetzte, und so erhielt man dieses Präparat durch eine einzige Niederschlagung. Bringt man nehmlich zur Auflösung mehr Schwefelkali und schüttet die gehörige Menge Säure hinzu, so wird sowohl das hydrothionsaure Kali, so wie das Schwefelkali zugleich zersetzt, und der Präcipitat muß Schwefel, Hydrothionsäure und Spiesglanzoxyd enthalten, und den goldfarbenen Spiesglanzschwefel darstellen. Zu dem Ende vermengt man zwei Theile (natürliches) Schwefelspiesglanz mit 1 Theile Schwefel und 6 Theilen halbkohlenstoffsauren Kali (gereinigter Pottasche) genau mit einander, und läßt es in einem bedeckten Tiegel schnell in einen guten Fluß kommen, gießt dann die Masse aus, zerstößt sie nach dem Erkalten, löset sie im kochenden Wasser und schlägt sie nach dem Filtriren mit verdünnter Schwefelsäure nieder. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

§. 3572.

Sonst kann man auch dieses Präparat auf nassem Wege verfertigen, wenn man eine starke Aetzlauge (aus gereinigter Pottasche und Kalk) mit einem Gemenge von 3 Theilen zart gepulverten Schwefelspiesglanz und 2 Theilen Schwefel kocht, so lange bis sich nichts mehr auflöst, die Flüssigkeit filtrirt, und mit verdünnter Schwefelsäure niederschlägt.

§. 3573.

Da das schwefelsaure Kali im Feuer durch die Kohle zersetzt und dann das Kali frei wird, weil der Schwefel, der in der Schwefelsäure enthalten war, nicht hinreicht es zu sättigen, so kann man, nach meinen Versuchen, sich dieses Salzes zur Bereitung des goldfarbenen Spiesglanzschwefels auf folgende Art mit Nutzen bedienen. Sechszehen Theile trocknes, schwefelsaures Kali werden mit einem Theile Kohlenpulver und vier Theilen Schwefelspiesglanz genau vermengt, und in einem bedeckten Tiegel zusammengeschmolzen. Die gut geflossene Masse wird ausgegossen, und nach dem Erkalten in kochendem Wasser aufgelöst, und zwei Theile gepulverter Schwefel hinzugesetzt, der sich noch darinne auflösen wird. Dann wird die Flüssigkeit filtrirt, und der goldfarbene Spiesglanzschwefel daraus mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen.

Bereitung des Spiesglanz-Goldschwefels auf eine neue, sehr vortheilhafte Art, von Tromms-

dorff, in dessen Journ. d. Pharm. B. IX. St. 2. S. 177. ff.

Die Bereitungsarten der Spiesglanztinkturen und anderer Arzneien aus Spiesglanz müssen in der Pharmacie abgehandelt werden. S. *Trommsdorffs* Lehrb. der pharmac. Experimentalchemie. Altona 1796. 8.

§. 3574.

Sowohl der Kermes, als der goldfarbene Spiesglanzschwefel erleiden eine Veränderung, wenn sie der Luft ausgesetzt werden; sie saugen allmählig Sauerstoff ein, und es erfolgt eine Zersetzung der Hydrothionsäure. Auch das Licht scheint eine Zersetzung zu bewirken, denn es verändert die Farbe beider Präparate.

§. 3575.

Mit dem Phosphor geht das Spiesglanz eine Verbindung ein, und man erhält dieses Phosphorspiesglanz (*Phosphure d'antimoine.* Stibium phosphoratum) am besten, wenn man gleiche Theile gepulvertes Spiesglanz und verglaste Phosphorsäure mit 0,06 Kohlenstaub im bedeckten Tiegel zusammenschmilzt. Diese Verbindung ist weiß, besitzt einen metallischen Glanz und einen blättrigen Bruch. Auf glühenden Kohlen schmelzt sie leicht, und brennt mit einer grünen Flamme. Man kann das Phosphorspiesglanz auch erhalten, wenn man den Phosphor in klei

nen Stückchen auf das geschmolzene Metall in einen bedeckten Tiegel trägt, und den Tiegel nicht lange im Feuer stehen läßt.

Pelletier a. a. O.

§. 3576.

Die Wirkung der Salze auf das Spiesglanz ist noch nicht hinlänglich bekannt. Das schwefelsaure Kali und Natrum werden durch das Schmelzen mit metallischem Spiesglanze zersetzt, und es entstehen alkalische Schwefelspiesglanz-Verbindungen. Das salpetersaure Kali und andere salpetersaure Salze verpuffen mit dem Spiesglanze und verwandeln es in vollkommenes, weisses Spiesglanzoxyd (§. 3520.)

§. 3577.

Wenn man eine gehörige Menge salpetersaures Kali anwendet, so kann man auch aus dem Schwefelspiesglanze leicht ein vollkommenes, weißes Spiesglanzoxyd erhalten. Zu dem Ende vermenge man genau einen Theil (natürliches) Schwefelspiesglanz mit 2½ Theilen salpetersauren Kali, und trage es allmählig in einen glühenden Schmelztiegel, oder zünde das Gemenge mit einer glühenden Kohle auf einmal an. Hier wird unter dem Verpuffen nicht nur der Schwefel gesäuert, sondern auch das Spiesglanz in vollkommenes Oxyd verwandelt, das man nun erhält, wenn man die verpuffte Masse fleißig mit Wasser auskocht, und den Rück-

stand trocknet. Das Absüßwasser enthält schwefelsaures und salpetrigtsaures Kali und ätzendes Kali, das etwas Spiesglanzoxyd aufgelöst hat, was sich daraus durch Säuren niederschlagen läßt. Sonst enthält das auf diese Art bereitete, vollkommene, weiße Spiesglanzoxyd auch etwas Kali, das sich durch Auskochen mit Wasser nicht, wohl aber durch Digestion mit Salpetersäure scheiden läßt.

§. 3578.

Das saure weinsteinsaure Kali verbindet sich mit den unvollkommenen Spiesglanzoxyden zu einem dreifachen Salze, das man sonst Brechweinstein nannte, das aber richtiger weinsteinsaures, spiesglanzhaltiges Kali (Kali tartaricum stibiatum) genannt wird. Man hat sich sehr viel mit der Untersuchung dieses Salzes beschäftiget, (weil es ein wichtiges Arzneimittel ist) um es immer in gleicher Beschaffenheit darzustellen, und die verschiedenen Bereitungsarten müssen in der pharmaceutischen Chemie abgehandelt werden. Bald wählte man dieses, bald jenes Spiesglanzoxyd dazu; bald ließ man das weinsteinsaure Kali damit lange, bald nur eine kurze Zeit kochen; bald rauchte die Flüssigkeit zur Trockne ab; bald ließ man sie krystallisiren. Bei der Bereitung dieses Salzes kömmt es hauptsächlich darauf an, reine Materialien anzuwenden, und die freie Säure des sauren weinsteinsauren Kali ganz mit unvollkommenem Spiesglanzoxy-

de zu sättigen. Man kann sich dazu entweder des unvollkommenen, weißen Spiesglanzoxydes bedienen, das aus dem salzsauren Spiesglanze ist abgeschieden worden, oder des kastanienbraunen Spiesglanzoxydes (§. 3563) des sogenannten Spiesglanzsafrans, oder des verglasten Spiesglanzoxydes, nur muß jedes, besonders das verglaste Spiesglanzoxyd, äusserst fein gepülvert seyn. Man verfährt dabei auf folgende Art: Ein und ein halber Theil fein gepulvertes, verglastes Spiesglanzoxyd werden mit zwei Theilen gepülverten, sauren weinsteinsauren Kali mit 16 Theilen destillirtem Wasser 10 und mehrere Stunden in einem dauerhaften irdenen Gefäße gekocht, und dann filtrirt. Auf dem Filtrum bleibt ein kermesartiger Rückstand. Die filtrirte Flüssigkeit wird nun zur Krystallisation befördert, und die letztere nicht krystallisable Flüssigkeit weggegossen, denn diese enthält nicht selten weinsteinsaures Eisen, oder auch wohl Kieselerde, womit das verglaste Spiesglanzoxyd verunreiniget war. Auch die erhaltenen Krystalle sind noch nicht rein, sondern mehrentheils etwas eisenhaltig und auch mit weinsteinsaurem Kali, der sich immer bei dem sauren weinsteinsauren Kali befindet, verunreiniget. Man muß sie daher zu wiederholtenmahlen im Wasser lösen und krystallisiren lassen.

§. 3579.

Dieses langwierige Kochen ist aber nicht nöthig, wie erst kürzlich Bucholz von neuem gezeigt hat. Man darf nur ein und einen halben Theil feingepul-

vertes Spiesglanzoxyd mit 1 Theile gepulverten, weinsteinsaurem Kali zusammenreiben, und so viel Wasser hinzugießen, daß ein dicker Brei daraus entsteht, den man hinstellt, und alle Tage einigemahle gut umrührt, und nun nach Verlauf von 8 Tagen mit siedendem Wasser übergießt. Es löset sich alles auf, bis auf den Kermesartigen Rückstand, und die Flüssigkeit giebt durch Verdunsten und Krystallisation das weinsteinsaure spiesglanzhaltige Kali, das auf die vorige Art gereiniget wird.

Observations de antimonio eiusque usu in morbis curandis, auct. *Guil. Saunder.* London 1773. 8. Joh. Georg Höpfner Abhandl. über die Bereitung des Brechweinsteins. Weimar 1782. 8. *Lassone* in den *Mém. de l'academ. des sc. à Paris* 1768. S. 520. *Jac. Franc. Demachy* in den *nov. act. acad. natur. curios.* Vol. IV. S. 190. Macquer chym. Wörterb. 2te Ausgabe. Th. I. S. 577. *Bergman* Opusc. Vol. I. S. 338. Mönch in von Crells chem. Journ. B. II. S. 73. ff. Bindheim in von Crells chem. Annal. J. 1787. B. I. S. 509. von Alten in Trommsdorffs Journ. d. Pharmacie B. V. St. I. S. 111. ff. A. Bosse, ebendas. B. IX. St. 2. S. 98. ff. *Vauquelin* in den Annal. de chim. Tom. XXXIV. S. 136. ff. übers. in von Crells chem. Annal. 1801. B. I. Bucholz in Trommsdorffs Journal der Pharm. B. IX. St. 2. S. 35. ff.

§. 3580.

Das reine, weinsteinsaure, spiesglanzhaltige Kali krystallisirt in octaedrischen, weißen Krystallen, die aus zwei vierseitigen, an ihrer Basis zusammengesetzten Pyramiden bestehen. Dieses Salz stellt, zerrieben, ein weisses Pulver dar, ist es aber eisenhaltig, so ist das Pulver gelblich. An der Luft bleibt es unverändert. Ein Theil dieses Salzes erfordert bei einer Temperatur 10-12° Reaumur 14,28 Wasser zur Lösung, vom siedenden Wasser aber kaum 1,88 Theile, daher läßt es sich auch sehr leicht durch Abkühlen krystallisiren. Die Angaben der ältern Schriftsteller über die Löslichkeit dieses Salzes sind sehr unrichtig, denn sie haben immer ein unreines Salz angewendet. Alle Alkalien scheiden das Spiesglanzoxyd aus dieser Verbindung ab.

Auch das neutrale, weinsteinsaure Kali löst das Spiesglanzoxyd auf, und liefert ein dem vorigen durchaus ähnliches Salz. Hierher gehören auch die sogenannten Brechweine oder Spiesglanzweine, deren nähere Betrachtung in die Pharmacie gehört.

Spiesglanz und andere Metalle.

§. 3581.

Das Gold verbindet sich im Flusse leicht mit dem Spiesglanze, wird aber dadurch bleich und spröde. In einer hinlänglichen Hitze, und bei dem Zugange der Luft läßt sich das Spiesglanz wieder in Gestalt eines weißen Rauchs vom Golde abtreiben.

§. 3582.

Wenn man Schwefelspiesglanz mit Golde zusammenschmilzt, so verbindet sich der größte Theil des Spiesglanzes mit dem Golde, der Schwefel aber mit noch etwas wenig Spiesglanz und schwimmt oben als Schlacke auf, während sich die Mischung aus Gold und Spiesglanz zu Boden setzt. Man hat von dieser Eigenschaft eine nützliche Anwendung gemacht, um das Gold auf trocknem Wege zu reinigen, und nennt diese Arbeit das Gießen des Goldes durch Spiesglanz. Wenn nähmlich das Gold mit Silber, Kupfer oder Eisen, oder andern Metallen verunreiniget ist, die sämmtlich dem Schwefel verwandt sind, so schmilzt man das Gold mit dem Schwefelspiesglanze, worauf sich die Metalle mit dem Schwefel, und das Gold mit dem Spiesglanze verbindet. Man trennt die letztere Mischung von der erstern durch den Hammer, bringt sie dann in einen Schmelztiegel unter einer Esse in Fluß, und läßt nun vermittelst eines Blasebalgs beständig auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalles, worauf das Spiesglanz sich oxydirt, und in Gestalt eines dicken Rauchs verflüchtiget, das Gold aber in reiner Gestalt metallisch zurücke bleibt. Die Arbeit gründet sich auf eine doppelte Wahlverwandtschaft, indem nähmlich der Schwefel sich mit den andern Metallen verbindet, verbindet sich das Gold mit dem Spiesglanze. Da die Schwefelmetalle specifisch leichter sind,

als das Gold, so schwimmen sie oben auf, und lassen sich nach dem Erkalten leicht absondern.

Die weitläuftigere Auseinandersetzung dieses Prozesses, die nähere Bestimmung der dabei erforderlichen Handgriffe müßen der Probierkunst überlassen bleiben.

§. 3583.

Das in salpetrigter Salzsäure aufgelößte Gold wird durch das Spiesglanz metallisch niedergeschlagen, es fällt aber auch zugleich weißes Spiesglanzoxyd mit zu Boden.

§. 3584.

Platina und Spiesglanz verbinden sich mit einander und geben ein hartes, sprödes und feinkörniges Gemische, aus welchem sich das Spiesglanz durch Schmelzen bei dem Zugange der Luft nicht wieder vollkommen abscheiden läßt, weil das Gemische bald strengflüßiger wird, jemehr das Spiesglanz abnimmt und endlich gar fest wird. Aus der Auflösung in salpetrigter Salzsäure wird die Platina metallisch niedergeschlagen, es fällt aber ebenfalls weißes Spiesglanzoxyd zu Boden.

§. 3585.

Silber und Spiesglanz geben ein sprödes Gemische und im Feuer bei dem Zugange der Luft, läßt sich das Spiesglanz wieder verflüchtigen. Auch aus dem salpetersauren Silber wird das Silber durch Spiesglanz metallisch

niedergeschlagen — nur fällt auch weißes Spießglanzoxyd zu Boden. Salzsaures Silber mit Spiesglanze destillirt, giebt salzsaures Spiesglanz — Dem Schwefel ist das Silber näher verwandt, als das Spiesglanz, denn wenn man Schwefelspiesglanz mit Silber schmilzt, so erhält man Schwefelsilber und es scheidet sich Spiesglanz ab.

§. 3586.

Quecksilber und Spiesglanz verbinden sich nur, wenn man das erstere erhitzt, und das letztere, fein gepulvert, hineinträgt. — Mit dem Schwefel ist aber das Spiesglanz näher verwandt, als das Quecksilber, und der Zinnober wird durch Destillation mit Spiesglanze zerlegt; es destillirt metallisches Quecksilber über, und bleibt Schwefelspiesglanz in der Retorte zurück.

§. 3587.

Destillirt man 3 Theile Spiesglanz mit 8 Theilen ätzenden salzsauren Quecksilber, nachdem man beide gepulvert und gemengt hat, aus einer Retorte mit einem weiten Halse und einer geräumigen Vorlage, die man fest angeküttet hat, bei allmählig verstärktem Feuer, so erhält man eine sehr dicke Flüssigkeit, die leicht den Retortenhals verstopft, und die sich ganz, wie das oben angeführte sublimirte salzsaure Spiesglanz verhält. In der Retorte findet man das wiederhergestellte Quecksilber, von dem auch wohl ein

ein Theil mit übergeht, wenn das Feuer zu stark ist. Das Spiesglanz entzieht in diesem Prozesse dem Quecksilberoxyde seinen Sauerstoff und die Salzsäure, und bildet damit das salzsaure Spiesglanz. Sonst kann man auch Schwefelspiesglanz mit ätzendem, salzsauren Quecksilber destilliren, und es wird dieselbe Zerlegung vorgehen, nur mit dem Unterschiede, daß sich in diesem Falle das Quecksilber mit dem Schwefel verbindet, und als Zinnober aufsteigt, den man sonst Spiesglanzzinnober nannte, der aber natürlich von jedem andern Zinnober nicht verschieden ist.

§. 3588.

Blei und Spiesglanz geben ein leichtflüssiges Gemische, das aber um so spröder ausfällt, je mehr Spiesglanz dabei ist. Sonst besitzt dieses Gemisch ein feines Korn, und nimmt bei dem Gießen zarte Eindrücke an.

Man bedienet sich dieses Gemisches zu Buchdruckerlettern, und nimmt dazu 80 Theile Blei und 15 bis 20 Theile Spiesglanz und auch wohl etwas Eisen.

§. 3589.

Das Blei schlägt, nach Bergman, das Spiesglanz aus seinen Auflösungen in Säuren nieder, was erst doch noch einer nähern Untersuchung werth ist. Auch mit dem Schwefel ist das Blei näher verwandt, als mit dem Spiesglanze, und zerlegt daher das Schwefelspiesglanz auf trocknem Wege.

§. 3590.

Wißmuth und Spiesglanz verbinden sich leicht, und geben ein sprödes Gemische. Aus den Säuren schlägt der Wißmuth das Spiesglanz nieder. Das Schwefelspiesglanz wird durch Schmelzen mit Wißmuth ebenfalls zerlegt, es entsteht Schwefelwißmuth, und das Spiesglanz scheidet sich ab.

§. 3591.

Nickel und Spiesglanz geben ein bleifarbenes Gemische, das noch nicht näher untersucht ist. Aus den Säuren schlägt der Nickel das Spiesglanz nieder, und zerlegt auch das Schwefelspiesglanz.

§. 3592.

Kupfer und Spiesglanz geben ein bleiches Gemisch, das um so spröder ist, je mehr Spiesglanz dabei ist. Aus der Auflösung in Säuren scheidet das Kupfer den Spiesglanz ab, und steht auch in näherer Verwandtschaft mit dem Schwefel, weshalb es das Schwefelspiesglanz auf trocknem Wege zerlegt.

§. 3593.

Der Arsenik verbindet sich nur in sehr geringer Menge mit dem Spiesglanze, und liefert ein sehr sprödes Gemische. Zum Schwefel scheinen beide Metalle eine gleich starke Verwandtschaft zu besitzen, denn der Arse-

nik zerlegt das Schwefelspiesglanz nicht, so wie auch das Spiesglanz den Schwefelarsenik unzersetzt läßt.

§. 3594.

Eisen und Spiesglanz geben im Feuer ein hartes, weißes und sprödes Gemische. Durch Auflösen in salpetersaurer Salzsäure und Verdünnen mit Wasser läßt sich das Spiesglanzoxyd zum Theil wieder daraus niederschlagen. Sonst scheidet das metallische Eisen das Spiesglanz aus seiner Auflösung in Salzsäure ab.

§. 3595.

Der Schwefel ist dem Eisen näher verwandt, als dem Spiesglanze, und man wendet daher das Eisen vorzüglich häufig an, um das Schwefelspiesglanz zu zerlegen. Zu dem Ende macht man einen Theil Eisenfeilspäne in einem bedeckten Schmelztiegel weißglühend, schüttet dann zwei Theile Schwefelspiesglanz darauf, bedeckt den Tiegel gut und läßt alles in einen sehr dünnen Fluß kommen. Hierauf gießt man alles in einen erwärmten Gießpuckel, und findet, nach dem Erkalten, das metallische Spiesglanz auf dem Boden, das man mit dem Hammer sehr leicht von dem darauf sitzenden Schwefeleisen abscheiden kann. Sollte das erhaltene Metall etwas Eisen enthalten, so darf man es nur noch einmal mit etwas weniger Schwefelspiesglanz schmelzen, dann noch einmal von neuem mit einer geringen

Menge salpetersauren Kali fließen lassen und ausgießen.

Die verschiedenen Präparate aus einem eisenhaltigen Spiesglanze, z. B. der Crocus martis antimoniatus, das Pulvis cachecticus etc. gehören in die Pharmacie.

§. 3596.

Kobalt und Spiesglanz schmelzen zusammen und geben ein sprödes Metall. Aus den Auflösungen in den Säuren scheidet der Kobalt das Spiesglanz ab und zerlegt auch das Schwefelspiesglanz.

§. 3597.

Zinn und Spiesglanz geben eine Mischung, die eine weiße Farbe besitzt und sehr spröde ist. Vier Theile Spiesglanz mit zwanzig Theilen Zinn geben eine Mischung, die sich gut gießen läßt, eine schöne Politur annimmt und einen hellen Klang besitzt. — Auch aus den Säuren schlägt das Zinn das Spiesglanz nieder. Der Schwefel ist dem Zinne näher verwandt, als dem Spiesglanze, und zerlegt das Schwefelspiesglanz.

§. 3598.

Mit dem Zinke giebt das Spiesglanz ein sprödes Gemische. Der Zink schlägt das Spiesglanz aus der Auflösung in salpetrigtsaurer Salzsäure nieder, aber nur in halbmetallischen Zustande, und zugleich scheidet sich Zinkoxyd mit ab. Da der Zink keine Verwandt-

schaft zum Schwefel besitzt, so zerlegt er auch das Schwefelspiesglanz nicht.

Magnesium.

§. 3599.

Das **Magnesium** (*Manganese.* Magnesium) ist ein Metall, das erst in den neuern Zeiten entdeckt und genauer untersucht worden ist. **Scheele** untersuchte zuerst mit vielem Scharfsinne die Eigenschaften des natürlichen Oxydes dieses Metalles, das unter dem Namen **Braunstein** bekannt ist, und **Bergman** schloß daraus, daß es metallischer Natur seyn müsse. Endlich stellte es **Gahn** in metallischer Gestalt her.

Das Magnesium findet sich in der Natur 1) **gediegen** (was noch zu bezweifeln ist), 2) **oxydirt** als grauer, schwarzer und rother Braunstein, mehrentheils in Gesellschaft mit Eisenoxyd.

§. 3600.

Das Magnesium besitzt eine weiße Farbe, ist hart, spröde, und von einem körnigen, glänzenden, weißen Bruche. Sein specifisches Gewicht gegen destillirtes Wasser ist 6,850 bis 7,000. Vom Magnete wird es nicht gezogen, auch selbst wenn es noch Eisen enthält, das man davon kaum trennen kann.

§. 3601.

Zu dem Sauerstoffe hat dieses Metall eine außerordentlich grosse Verwandtschaft, und es oxydirt sich schon bei der blossen Berührung mit der Luft; es nimmt zuerst eine blauliche Farbe an, die bald in das Violette übergeht, dann braun und endlich schwarz wird. Man muß es daher in hermetisch verschlossenen Gefäßen aufbewahren, wenn es seine metallische Gestalt beibehalten soll. Aus diesem Grunde zweifle ich auch an der Existenz des gediegenen oder natürlichen, metallischen Braunsteins, obgleich solches la Peyrouse will angetroffen haben.

§. 3602.

Im Feuer schmelzt das Magnesium außerordentlich schwer, selbst noch schwerer, als das Roheisen. Aber auch ohne daß es schmelzt, oxydirt es sich in der Hitze sehr vollkommen. Dieses vollkommene Magnesiumoxyd hat auf 30 Procent und darüber Gewichtszunahme.

§. 3603.

Das Wasser wird in der gewöhnlichen Temperatur durch das Magnesiumoxyd zersetzt, und noch schneller in der Hitze. Es bildet sich ein schwarzes Oxyd, und man erhält Wasserstoffgas.

§. 3604.

Das Magnesiumoxyd zeigt nach der verschiedenen Menge Sauerstoff, die es enthält, auch verschiedene

Farben. Das vollkommenste Oxyd ist schwarz, das unvollkommenste weiß, und die zwischen beiden befindlichen Oxyde besitzen andere Farben, mehrentheils braune oder braunrothe. Das schwarze Oxyd kömmt in der Natur am häufigsten vor.

§. 3605.

Wenn man das schwarze Magnesiumoxyd einer starken Glühhitze aussetzt, so verliehrt es dadurch einen Theil seines Sauerstoffs, und kehrt in den Zustand eines braunrothen Oxyd's zurück. Daher bedienen wir uns des schwarzen Magnesiumoxyds häufig zur Gewinnung des Sauerstoffgases. Aus dem braunen Oxyde läßt sich der Sauerstoff durch bloßes Glühen nicht weiter austreiben, sondern hängt dem Metalle sehr feste an; es scheidet sich aber noch ein Theil ab, wenn man es mit konzentrirter Schwefelsäure erhitzt.

§. 3606.

Wenn man das Magnesiumoxyd für sich einer sehr starken Hitze aussetzt, so fließt es zu einem braunen Glase. Setzt man einem weißen Glasfluße etwas Magnesiumoxyd zu, so erhält man ein pfirsichblüthfarbenes, oder hyacinthfarbenes Glas nach der verschiedenen Menge des Magnesiumoxydes und dem verschiedenen Grade seiner Oxydation.

§. 3607.

Sehr wenig Magnesiumoxyd ertheilt dem Glase keine Farbe, im Gegentheil entfärbt es das grüne, eisen-

haltige Glas. Man bedient sich daher dieses Oxydes mit Nutzen in der Glasmacherkunst, um grüne Gläser zu entfärben. Natürlich muß man sich hüten, zu viel Magnesiumoxyd hinzuzusetzen, weil sonst das Glas sich röthlich färbt.

§. 3608.

Wenn man etwas weniges Boraxsäure oder boraxsaures Natrum mit äußerst wenig Magnesiumoxyd auf einer Kohle vor dem Löthrohre zu einem Kügelchen zusammenschmilzt, so erscheint dieses ganz farbenlos. Wenn man es aber eine Zeitlang in dem äußern oder dunklern Theile der Flamme schmelzen läßt, so nimmt es eine Hyacinthfarbe an, die es auch bei dem Erkalten behält. Schmilzt man es aber wieder mitten in der Flamme, so entfärbt es sich wieder. Man kann diesen Versuch so oft, wie man will, mit demselben Glaskügelchen wiederholen.

§. 3609.

Der Grund von dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich in der Oxydirung und Desoxydirung des Magnesiumoxyd's. Wenn nähmlich das Kügelchen auf der Kohle in dem innern Theile der Flamme geschmolzen wird, so verhindert diese, daß der Sauerstoff, den die Kohle aus dem Metalloxyde wegnimmt, durch die Luft ersetzt werden kann, das Magnesiumoxyd bleibt als unvollkommenes Oxyd mit dem Glase verbunden, und

das Kügelchen ist ungefärbt. In dem äußern Theile der Flamme findet der Zutritt der Luft statt, das Metalloxyd nimmt mehr Sauerstoff in sich, und dadurch erscheint das Kügelchen gefärbt.

§. 3610.

Da ein Theil des Sauerstoffs dem Magnesiumoxyde mit vieler Hartnäckigkeit anhängt, und da das Magnesium so äußerst strengflüßig ist, so ist die vollkommene Desoxydation oder Wiederherstellung äusserst schwer, und gelingt nur in sehr kleinen Mengen, und man erhält das Metall nie in einer ganzen Masse, sondern nur in abgesonderten Körnern, die eine unebene Oberfläche haben. Um das schwarze Magnesiumoxyd zu desoxydiren, verfährt man, nach Rinnmann, auf folgende Art: man macht das Magnesiumoxyd recht fein, glühet es in einer Scherbe im Pollierofen gut aus, macht alsdann von demselben mit Leinöl einen Teig, den man zu einer Kugel formt, legt diese in einen erwärmten Schmelztiegel, der vorher mit Kohlenpulver und etwas Thonerde gefüttert und getrocknet worden, bestreuet sie mit etwas kalzinirtem, boraxsauren Natrum, und thut darauf eine hinreichende Menge Birkenkohlen. Nun bedeckt man den Tiegel mit einem Deckel, und setzt ihn vor dem Gebläse einer sehr starken, aber nicht anhaltenden Hitze aus. Nach dem Erkalten findet man das Metall in zerstreuten Kügelchen, die höchstens die Größe einer Erbse haben.

Magnesium und Säuren.

§. 3611.

Das Magnesium löset sich sowohl in der konzentrirten, als auch in der verdünnten Schwefelsäure auf, und im ersten Falle entwickelt sich schwefligte Säure, im zweiten aber Wasserstoffgas. Das vollkommene oder schwarze Magnesiumoxyd wird hingegen von der verdünnten Schwefelsäure kaum angegriffen. Wenn man eine Verbindung der Schwefelsäure mit dem Magnesiumoxyde erhalten will, so rühre man das feingepulverte Magnesiumoxyd mit so viel konzentrirter Schwefelsäure an, daß daraus ein Teig entsteht; diesen erhitze man in einer gläsernen Retorte bis zum Glühen, wobei sich Sauerstoffgas entbindet, und etwas wässerige Schwefelsäure übergeht. Der Rückstand in der Retorte ist hart, mit kochendem Wasser übergossen, löst er sich größtentheils auf, und stellt eine farbenlose Auflösung dar, die, nach Fourcroy, bei gelindem Verdunsten in ansehnlichen, parallelepipedalischen Krystallen anschießt, die ganz durchsichtig und farbenlos sind, und einen bittern Geschmack besitzen. Sie sind schwefelsaures Magnesium (*Sulfate de manganese.* Magnesium sulphuricum). Im Feuer werden sie zersetzt, es entbindet sich erst Sauerstoffgas, dann Schwefelsäure, und im Rückstande bleibt das Magnesiumoxyd.

§. 3612.

Die Entwickelung des Sauerstoffs bei der Auflösung des schwarzen Magnesiumoxydes in konzentrirter Schwe-

felsäure läßt allerdings schließen, daß das Oxyd im schwefelsauren Magnesium nicht als vollkommenes, sondern als unvollkommenes Oxyd enthalten sey; und so ist es auch in der That. Versetzt man nähmlich die Lösung des schwefelsauren Magnesiums mit ätzendem Kali, so schlägt sich kein schwarzes, sondern ein weißes Oxyd nieder, das oben an der Luft bald braun, und nachher schwarz wird. Noch schneller erfolgt die Veränderung, wenn man es, noch feucht, in eine Glocke mit Sauerstoffgas bringt, und man bemerkt dabei das Verschwinden des Sauerstoffgases sehr deutlich. Versetzt man das schwefelsaure Magnesium mit kohlenstoffsaurem Kali, so erfolgt auch ein weißer Niederschlag, der aber an der Luft sich nicht verändert, weil er ein kohlenstoffsaures Magnesium darstellt, der das Magnesium ebenfalls im unvollkommenen Zustande der Oxydation enthält.

§. 3613.

Wenn man die Schwefelsäure mit dem schwarzen Magnesiumoxyde nicht lange genug erhitzt, so entwickelt sich nicht Sauerstoff genug, und man erhält nun, wenn man den Rückstand mit Wasser auszieht, eine pfirsichblüthrothe Auflösung, aus der sich bei dem höchst langsamen Verdunsten ein schwefelsaures Magnesium in blasrothen Krystallen abscheidet, das von dem vorigen Salze dadurch unterschieden ist, daß das Oxyd in demselben eine geringe Menge Sauerstoff mehr enthält, als jenes. Um dieses Salz zu erhalten, darf

man die konzentrirte Schwefelsäure nur mit schwarzem Magnesiumoxyde kochen, und eine geringe Menge Zucker, Kohle, oder sonst einer verbrennlichen Substanz hinzusetzen, die einen Theil Sauerstoff hinwegnimmt, worauf sehr bald eine Auflösung erfolgt.

Vauquelin et Bouvier in den *Annal. de Chimie* T. VIII. S. 287. ff. Bucholz in seinen Beiträgen St. I. S. 22. ff.

§. 3614.

Wenn man, nach Giobert, auf vier Theile sehr fein gepülvertes Magnesiumoxyd, 6 Theile konzentrirte Schwefelsäure gießt, dann noch 24 Theile Wasser hinzugießt, und es sechs Stunden lang digerirt, dann einige Minuten lang kocht, und abermals 24 Theile Wasser hinzusetzt, und nach dem Erkalten filtrirt, so erhält man ein schwefelsaures Magnesium, das mit Sauerstoff und Schwefelsäure übersättiget ist, das einige merkwürdige Eigenschaften besitzt, und von einigen als eine oxydirte Schwefelsäure betrachtet worden ist. Sie besitzt eine rosenrothe Farbe, wird an der Luft zersetzt und läßt schwarzes Magnesiumoxyd fallen. Sie zerstöhrt die meisten Pflanzenfarben, zwar nicht so schnell, wie die oxydirte Salzsäure, aber doch ziemlich schnell. Die Auflösung des Indigo wird dadurch ganz entfärbt. Das Gold löset sie nicht auf, wohl aber das Silber, jedoch nur in geringer Menge.

Giobert in den Mém. de l'acad. des sc. de Turin T. V. S. 23. ff. übers. in von Crells chem. Annal. 1795. B. II. S. 257. ff.

§. 3615.

Die Salpetersäure löset das Magnesium auf, und es entwickelt sich dabei Salpetergas. Die Auflösung ist braun von Farbe, und wird helle, wenn man etwas Zucker zusetzt, wenn anders das Metall nicht viel Eisen enthält. Das schwarze Magnesiumoxyd wird von der Salpetersäure gar nicht angegriffen, setzt man aber etwas Zucker hinzu, so erfolgt sehr bald eine Auflösung, die ungefärbt ist, und einen zusammenziehenden Geschmack besitzt. Sie läßt sich nicht krystallisiren, sondern giebt, zur Trockne abgeraucht, das salpetersaure Magnesium (*Nitrate de manganese.* Magnesium nitricum) als ein zerfließliches Salz. Im Feuer wird es zersetzt, auch scheidet die Schwefelsäure daraus die Salpetersäure ab.

§. 3616.

Die Phosphorsäure löset das Magnesium zwar auf, fällt aber sogleich als ein phosphorsaures Magnesium (*Phosphate de manganese.* Magnesium phosphoricum) zu Boden. Dieses fast unlösliche Salz erhält man auch, wenn man schwefelsaures Magnesium durch phosphorsaures Kali, oder Ammoniak durch doppelte Wahlverwandtschaft zersetzt. Auch die

reine Phosphorsäure bewirkt in der verdünnten Auflösung des schwefelsauren und salpetersauren Magnesiums schon einen Niederschlag.

§. 3617.

Die Wirkung der Arseniksäure, der Molybdänsäure, der Wolframsäure und der Chromiumsäure auf das Magnesium und dessen Oxyd verdienen erst noch untersucht zu werden.

§. 3618.

Die Kohlenstoffsäure verbindet sich mit dem Magnesium leicht, und man stellt das kohlenstoffsaure Magnesium (*Carbonate de manganese.* Magnesium carbonicum) am besten her, wenn man die Auflösung des Magnesiums in einer Säure durch kohlenstoffsaures Kali zerlegt. Dieses kohlenstoffsaure Magnesium ist weiß, in reinem Wasser nicht löslich, wohl aber im kohlenstoffsauren. Auch löset sich das Magnesium im kohlenstoffsauren Wasser, wird aber durch reine Alkalien daraus wieder abgeschieden.

§. 3619.

Die Essigsäure löset das Magnesium äußerst langsam auf, und noch schwächer wirkt sie auf das schwarze Magnesiumoxyd. Das durch kohlenstoffsaures Kali niedergeschlagene Oxyd hingegen löset sich in der Essigsäure sehr leicht auf, die gesättigte Auflösung ist un-

gefärbt, liefert bei dem Verdunsten keine Krystalle, sondern ein zerlösliches Salz, welches das essigsaure Magnesium (*Acetite de manganese.* Magnesium aceticum) ist. Die Schwefelsäure, die Salpetersäure und Phosphorsäure zerlegen dieses Salz.

§. 3620.

Die Sauerkleesäure löset das Magnesium und auch das schwarze Magnesiumoxyd auf, fällt aber damit als ein sehr schwerlösliches, weißes Pulver nieder, welches das sauerkleesaure Magnesium (*Oxalate de manganese.* Magnesium oxalicum) ist, zu Boden. Ein Ueberschuß von Säure macht dieses Salz löslicher. Im Feuer wird es zersetzt. Die Sauerkleesäure ist dem Magnesium näher verwandt, als die bisher angeführten Säuren.

§. 3621.

Das Verhalten der Apfelsäure, der Korksäure und der Citronensäure zum Magnesium ist noch unbekannt. — Die Weinsteinsäure löset das schwarze Magnesiumoxyd vollkommen und leicht auf. Die Auflösung ist rothbraun, wenn man sie aber erhitzt, verschwindet die Farbe, es entsteht ein Aufbrausen und entwickelt sich Essigsäure. Die rückständige Auflösung ist wahrscheinlich ein essigsaures Magnesium. Man kann aber auch ein weinsteinsaures Magnesium (*Tartrite de manganese.* Magnesium tartaricum)

darstellen, wenn man das schwefelsaure Magnesium durch weinsteinsaures Kali zerlegt. Das weinsteinsaure Magnesium ist im Wasser schwerlöslich und besitzt eine weiße Farbe.

§. 3622.

Das reine gallussaure Magnesium (*Gallate de manganese.* Magnesium gallaceum) ist noch nicht bekannt. Der Niederschlag, welchen die Galläpfeltinktur in den magnesiumhaltigen Salzen hervorbringt, ist wahrscheinlich nicht frei von Tannin.

§. 3623.

Auf das Magnesium wirkt die Benzoesäure gar nicht; das vollkommene Magnesiumoxyd wird zwar aufgelöst, am besten aber das kohlenstoffsaure Magnesium, die Auflösung sieht röthlich aus und schmeckt sehr süß. Durch gelindes Verdunsten erhält man kleine, schuppige Krystallen, die sich leicht im Wasser lösen lassen. An der Luft bleibt dieses benzoesaure Magnesium (*Benzoate de manganese.* Magnesium benzoicum) unverändert, im Feuer aber wird es zersetzt.

Trommsdorff a. a. O. S. 131.

§. 3624.

Das bernsteinsaure, ameisensaure, fettsaure und blasensteinsaure Magnesium sind noch unbekannt, und

der-

verdienen eine weitere Untersuchung. — Das blausaure Kali schlägt das Magnesium aus seinen Auflösungen in den Säuren weiß nieder. Dieser Niederschlag ist blausaures Magnesium (*Prussiate de manganese.* Magnesium borussicum) und löst sich in einem Uebermaaße von blausaurem Kali leicht wieder auf. Enthält die Magnesiumauflösung Eisen, ein sehr gewöhnlicher Fall, so entsteht anfangs ein bläulicher Niederschlag. Nach Herrn Bindheim erhält man das blausaure Magnesium am besten, wenn man gleiche Theile krystallisirtes, blausaures Kali und kohlenstoffsaures Magnesium, mit einer gehörigen Menge Wasser digerirt. Das blausaure Magnesium bleibt in Pulvergestalt auf dem Filtro, und die durchgelaufene Flüssigkeit enthält kohlenstoffsaures Kali.

Bindheim in von Crells chem. Annal. 1789. B. II. S 31. ff.

§. 3625.

Die Salzsäure löset das Magnesium leicht und mit Entwickelung vom Wasserstoffgas auf. Die Auflösung ist bisweilen röthlich gefärbt, bisweilen farbenlos, je nachdem nun das Metall sich etwas mehr oder weniger oxydirt hat. Das schwarze Magnesiumoxyd wird noch schneller von der Salzsäure angegriffen, und es entwickelt sich dabei oxydirte Salzsäure. Ein Theil des Sauerstoffs geht nähmlich mit der Salzsäure in Verbindung, während daß die übrige Salzsäure das nun entstandene unvollkommene Oxyd auflöset.

Die rückständige Auflösung ist farbenlos, oder blaßröthlich gefärbt, und giebt im ersten Falle weiße, ungefärbte, im zweiten Falle blaßröthliche Krystalle, welche salzsaures Magnesium (*Muriate de manganese.* Magnesium muriaticum) sind, das an der Luft Feuchtigkeit anzieht, und sich auch im Alkohol löset. — Die Salpetersäure und Schwefelsäure sind dem Magnesium nicht so nahe verwandt, als die Salzsäure, denn wenn man schwefelsaures Magnesium in Salzsäure auflöset, so entstehen kleine Krystalle, die sich im Alkohol lösen, und sich wie salzsaures Magnesium verhalten.

§. 3626.

Das salzsaure Magnesium besteht, nach Bucholz, aus 0,40 unvollkommenen Magnesiumoxyd, 0,18 Säure und 0,42 Krystallisationswasser. Im Feuer zerfließen die Krystalle anfangs in ihrem Krystallisationswasser, dann verhärten sie und nehmen eine Pfirsichblüthfarbe an, und im Glühfeuer kömmt die Masse wieder in Fluß und stößt salzsaure Dämpfe aus. Durch fortgesetztes Glühen läßt sich alle Salzsäure abscheiden.

Bucholz a. a. O. 2. St. S. 41. ff.

§. 3627.

Wenn man das schwarze Magnesiumoxyd mit Salzsäure übergießt, und in der Kälte stehen läßt, so er-

hält man eine trübe Flüssigkeit, die eine braunrothe Farbe besitzt, und wenn sie mit ätzendem Kali versetzt wird, nicht ein weißes sondern ein schwarzes Oxyd fallen läßt. Es ist indessen diese Flüssigkeit kaum als eine genaue Verbindung von Salzsäure und vollkommenen Magnesiumoxyde zu betrachten, und wenn sie einer gelinden Wärme ausgesetzt wird, so entbindet sich augenblicklich daraus oxydirte Salzsäure, die Flüssigkeit entfärbt sich und verwandelt sich in das gewöhnliche, salzsaure Magnesium.

§. 3628.

Die Flußsäure verbindet sich mit dem Magnesium zu einem sehr schwerlöslichen Salze. Man erhält dieses flußsaure Magnesium (*Fluate de manganese.* Magnesium fluoricum) am besten, wenn man flußsaures Ammoniak mit einem Magnesiumsalze zusammenbringt, wo sich durch doppelte Wahlverwandtschaft ein flußsaures Magnesium niederschlägt. Nach Bergmann ist die Flußsäure dem Magnesium näher verwandt, als die Salzsäure, was doch erst noch einer Untersuchung bedarf.

§. 3629.

Das Verhalten der Boraxsäure gegen das Magnesium ist noch nicht bekannt, und verdient eine Untersuchung. Wahrscheinlich wird sich durch Hülfe einer doppelten Wahlverwandtschaft ein boraxsaures Magnesium (*Borate de manganese.* Magnesium bora-

cicum) darstellen lassen, wenn man eine Lösung des boraxsauren Kali mit salzsaurem Magnesium zusammenbringt.

§. 3630.

Das Magnesium ist nur in den Säuren auflöslich, wenn es sich in metallischer Gestalt, oder in dem Zustande eines unvollkommenen Oxydes befindet, und es scheint, als wenn es sich in allen Säuren auf einerlei Stufe der Oxydation befindet, denn das ätzende Kali schlägt aus allen Auflösungen des Magnesiums ein weißes Oxyd nieder, das an der Luft braun und endlich schwarz wird (§. 3612). Das schwarze Magnesiumoxyd ist in den Säuren nicht auflöslich, wenn aber der Säure ein Theil Sauerstoff durch Zucker oder eine andere Substanz entzogen, und sie dadurch in den Zustand der unvollkommenen Säure versetzt wird, so erfolgt die Auflösung leicht. Auch erfolgt die Auflösung, wenn durch die Säure ein Theil des Sauerstoffs aus dem Magnesium geschieden wird, der sich in Verbindung mit der Säure verflüchtiget, wie dieses bei der Salzsäure der Fall ist. Oder wenn durch Hitze und Einwirkung der Säure sich ein Theil des Sauerstoffs als Sauerstoffgas abscheidet.

§. 3631.

Die Stufenleiter der Verwandtschaft der verschiedenen Säuren zum Magnesiumoxyde ist noch sehr unsi-

cher. Man hat bis jetzt folgende aufgestellt: Gallussäure, Sauerkleesäure, Citronensäure, Phosphorsäure, Weinsteinsäure, Flußsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Bernsteinsäure, Arsenikſäure, Essigsäure, Blausäure, Kohlenstoffsäure.

Magnesium und einige andere Körper.

§. 3632.

Die ätzenden, feuerbeständigen Alkalien greifen auf nassem Wege bei dem Kochen weder das metallische noch das oxydirte Magnesium an, auf trocknem Wege hingegen fließen sie mit letztern zu einer blaulichen, oder wenn das Eisen dabei ist, grüner Masse, und wenn das Magnesiumoxyd gegen das Kali nur wenig beträgt, so löset sich die Masse gänzlich im Wasser, und ertheilt ihm eben diese Farbe. Ist hingegen mehr Magnesium dabei, so bleibt es zum Theil auf dem Boden liegen. Ueberhaupt aber ist die Verbindung des Magnesiumoxydes mit dem Kali sehr schwach, und durch Stehen an der Luft scheidet sich der Magnesiumoxyd daraus wieder ab, indem es sich wieder mit Sauerstoff übersättiget; der Niederschlag ist daher auch schwarzes, oder vollkommenes Magnesiumoxyd. Noch schneller erfolgt der Niederschlag, wenn man Säuren in die Auflösung schüttet.

Die blaulichte Farbe der kalzinirten, käuflichen Pottasche rührt vom Magnesiumoxyde her, daher erhält man bei der Lösung derselben im Wasser oft eine blauliche oder grüne Flüssigkeit.

Scheele zeigte zuerst, daß das Magnesiumoxyd einen Bestandtheil vieler Holzarten ausmacht, und in der Asche derselben angetroffen wird.

§. 3633.

Wenn man ein Gemenge aus schwarzem Magnesiumoxyde, Kali und Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel glühen läßt, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen, und die Masse giebt nun, mit Wasser aufgeweicht, eine farbenlose Lösung. Der ungelöste Rückstand ist weißes, kohlenstoffsaures Magnesium. Hier verbindet sich ein Theil des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoffe zur Kohlenstoffsäure, die nun mit dem entstandenen, unvollkommenen Magnesiumoxyde in Verbindung tritt.

§. 3634.

Auch durch bloßes Glühen des schwarzen Magnesiumoxydes mit Kohlenpulver kann man kohlenstoffsaures Magnesium erhalten, das sich dann leicht in den Säuren auflösen läßt, weil es unvollkommenes Magnesiumoxyd enthält.

§. 3635.

Das Verhältniß der Salze zum Magnesiumoxyde ist noch nicht näher untersucht worden. Salpetersaures Kali detonirt mit dem Magnesium, aber nur schwach. Wenn man aber einen Theil schwarzes Magnesiumoxyd mit drei Theilen salpetersaurem Kali in einen glühenden Schmelztiegel trägt, so entsteht keine Verpuffung,

und die Masse fließt ganz ruhig. Erhält man sie nun so lange im Feuer, bis sie ein trocknes, erdiges Ansehen annimmt, so erhält man das mineralische Chamäleon, eine sehr merkwürdige Verbindung, die man nach dem Erkalten sogleich pulvern, und in verstopften Gefäßen aufbewahren muß. Wenn man etwas von diesem Pulver in ein Glas mit Brunnenwasser wirft, so färbt sich das Wasser grün, dann violett, dann röthlich, und zuletzt entfärbt es sich wieder ganz, und es fällt schwarzes Magnesiumoxyd zu Boden. Einige Tropfen Säure machen das grüne Wasser sogleich roth. Füllt man hingegen ein Glas mit gekochtem, destillirten Wasser ganz an, wirft etwas von dem Pulver hinein, und verstopft es gleich wieder, so erhält sich die grüne Farbe ziemlich lange, und wird allmählig blau, indem ein gelbes Eisenoxyd niederfällt.

Sindheim in von Crells neuest. Entdeck. Th. V. S. 70. ff. Gmelin in den chem. Annal. 1790. B. II. S. 418.

§. 3636.

Die Aetiologie dieses Prozesses hat keine Schwierigkeit, und die Erscheinungen, welche das mineralische Chamäleon darbieten, lassen sich leicht erklären. Während dem Glühen wird nähmlich nicht nur das salpetersaure Kali zerlegt, indem die Säure zersetzt wird und entweicht, sondern das Magnesiumoxyd wird auch in einen unvollkommenen Zustand der Oxydation

versetzt. Das Kali, welches frei geworden, löset das Magnesiumoxyd auf, und geht mit demselben eine Verbindung ein. Das Magnesiumoxyd ist in diesem Zustande aber nicht ganz unvollkommenes Oxyd, sondern enthält nur etwas weniger Sauerstoff als das schwarze Oxyd, so, daß es nur in einer blauen Farbe erscheinen kann: da es aber gewöhnlich eisenhaltig ist, so bildet das gelbe Eisenoxyd mit jener blauen eine grüne Farbe, nach dessen Abscheidung durch die Ruhe nun die blaue Farbe zum Vorschein kömmt. Wenn man daher ein eisenfreies Magnesiumoxyd anwendet, so wird die Farbe sogleich blau, ohne vorher grün zu werden. Die Kohlenstoffsäure des Brunnenwassers, und die Salze desselben zersetzen das magnesiumhaltige Kali, und die Luft macht es wieder zum vollkommenen Oxyde, und dieses thun auch die Säuren, es wird daher roth, endlich schwarz und fällt zu Boden.

§. 3637.

Das salzsaure Ammoniak wird in der Hitze durch das Magnesium zersetzt, es entbindet sich ätzendes Ammoniak, und der Rückstand ist salzsaures Magnesium. — Boraxsaures Natrum fließt mit Magnesiumoxyde zu einem sehr dunkelrothen Glase, Phosphorsäure zu einem hellgelben Glase, Bleiglas zu einem röthlichblauen Glase. Weiße Glasfritte färbt das Magnesiumoxyd mehr oder weniger hyacinth- oder amathystfarben; eine geringe Menge des Oxyds hingegen macht ein grünes Glas weiß (§. 3607).

§. 3638.

Die ausgepreßten Oele und Fette lösen in der Hitze das schwarze Magnesiumoxyd zu einer dicklichen Masse auf, die bei der trocknen Destillation viel Essigsäure giebt. Die ätherischen Oele, der Alkohol und der Aether wirken nicht auf das Magnesiumoxyd.

§. 3639.

Ob und wie sich der Schwefel mit dem metallischen Magnesium verbindet, verdient erst noch untersucht zu werden. Das Magnesiumoxyd giebt damit keine wahre Verbindung. Als 8 Theile schwarzes Magnesiumoxyd mit drei Theilen Schwefel in einer Retorte erhitzt wurden, so entwickelte sich schwefligte Säure, und es entstand eine grünliche Masse, welche, mit Säuren übergossen, Hydrothionsäure entwickelte und sich auflöste. Nach Scheele, löset sich die Masse zum Theil im Wasser auf, wenn man sie an der Luft geglühet hat, und giebt schwefelsaures Magnesium. — Das Verhalten des Schwefelkali gegen Magnesium und dessen Oxyd ist noch unbekannt.

§. 3640.

Der Phosphor geht, nach Pelletier, eine Verbindung mit dem Magnesium ein, wenn man gleiche Theile verglaste Phosphorsäure und metallisches Magnesium mit $\frac{1}{15}$ der ganzen gepulverten Kohle genau vermengt, und in einem bedeckten Tiegel zusammenschmilzt. Sonst

kann man auch diese Verbindung erhalten, wenn man Phosphor auf das, in einem Schmelztiegel glühende Magnesium wirft. Das Phosphormagnesium (*Phosphure de manganese*. Magnesium phosphoricum) besitzt eine weiße, metallische, glänzende Farbe, ein körniges Gewebe, zeigt Anneigung zur Krystallisation, und ist sehr zerbrechlich. An der Luft scheint es keine besondere Veränderung zu erleiden. Bei dem Schmelzen vor dem Löthrohre verbrennt der Phosphor, und das Magnesium oxydirt sich.

Magnesium und andere Metalle.

§. 3641.

Die Verbindung des Magnesiums mit andern Metallen hält wegen seiner großen Strengflüssigkeit, und wegen der leichten Oxytabilität etwas schwer, und wenn man seinen Zweck erreichen will, darf man es an dem Zusatz brennbarer Dinge nicht fehlen lassen. Die Metallgemische, welche auf diese Art entstehen, verdienen eine genauere Wiederhohlung, da sie nur sehr oberflächlich beschrieben sind.

§. 3642.

Gold und Silber sollen sich mit Magnesium verbinden lassen, ohne ihre Geschmeidigkeit zu verliehren, es sey denn, daß sich das Magnesium in zu großer Menge damit verbunden befinde. — Das Silber wird aus

seiner Auflösung in Salpetersäure durch Magnesium metallisch niedergeschlagen, doch fällt auch etwas Magnesiumoxyd mit zu Boden.

§. 3643.

Quecksilber und Magnesium verbinden sich nicht mit einander, aber aus den Auflösungen in den Säuren scheidet das Magnesium das Quecksilber metallisch ab. — Wenn man mildes, salzsaures Quecksilber über schwarzes Magnesiumoxyd sublimirt, so verwandelt es sich in ätzendes, salzsaures Quecksilber, indem das Quecksilberoxyd einen Theil Sauerstoff aus dem Magnesiumoxyde in sich nimmt, und im Rückstande findet man nachher unvollkommenes Magnesiumoxyd. Aetzendes, salzsaures Quecksilber wird durch Magnesiumoxyd nicht verändert.

§. 3644.

Der Zinnober wird auf trocknem Wege größtentheils durch das Magnesiumoxyd zersetzt, es entwickelt sich schwefligte Säure, und geht metallisches Quecksilber über, und zugleich steigt etwas unzersetzter Zinnober auf. Im Rückstande findet man unvollkommenes Magnesiumoxyd mit etwas Schwefel.

§. 3645.

Mit dem Bleie geht das Magnesiumoxyd kaum eine Verbindung ein, leichter aber verbindet es sich mit dem Kupfer, und man kann sich dazu selbst des schwarzen

Magnesiumoxydes bedienen, wenn man, nach Rinnmann, auf folgende Art verfährt. Man mengt gefeiltes Kupfer mit gepülvertem, schwarzen Magnesiumoxyde, Kohlenpulver und Leinöl zu einem Teige an, ballt diesen in eine Kugel und setzt sie in einem, mit Thon und Kohlenstaub gefütterten Tiegel einer starken Hitze aus. Man erhält ein weißes, geschmeidiges Metallgemisch, das in der Farbe dem Silber sehr ähnlich ist, sich kalt wie Messing hämmern läßt, warm aber unter dem Hammer zerbricht. Es ist etwas leichter, als Kupfer, und läuft an der Luft bald an, und wird dunkler. — Aus den Auflösungen in Säuren schlägt das Kupfer das Magnesium nicht nieder.

Rinnmann Gesch. d. Eisens B. II. Gmelin in von Crells chem. Annalen. J. 1788. B. II. S. 3. ff.

§. 3646.

Nach Bergman verbinden sich Arsenik und Magnesium mit einander, aber die Eigenschaften dieses Gemisches sind noch nicht weiter bekannt. Arsenigte Säure läßt sich über schwarzem Magnesiumoxyde unverändert sublimiren, aber gelber Schwefelarsenik erleidet dadurch zum Theil eine Zersetzung.

§. 3647.

Eisen und Magnesium besitzen eine große Verwandtschaft zu einander, und verbinden sich sehr innig und

fest. Auch in der Natur trifft man das Magnesium nie ganz eisenfrei an, so wie man auch viele Eisenerze findet, die bei dem Ausschmelzen ein sehr magnesiumhaltiges Eisen geben. Um das überflüssige Magnesium davon abzuscheiden, empfiehlt Rinnman eine langsame und gute Glühung der Mischung bei dem Zugange der Luft. Dadurch wird ein großer Theil Magnesium als Oxyd abgeschieden, weil es sich eher oxydirt, als das Eisen. Uebrigens ist leicht einzusehen, daß die Scheidung doch nur unvollkommen von Statten geht, und daß auch ein beträchtlicher Verlust an Eisen statt findet.

§. 3648.

Aber auch das Magnesium ist sehr schwer ganz eisenfrei darzustellen; auf trocknem Wege läßt es sich gar nicht reinigen. Auf nassem Wege kann man den größten Theil des Eisens abscheiden, wenn man das eisenhaltige Magnesiumoxyd mit Hülfe von etwas Zucker in Salpetersäure auflöst, und dann allmählig mit kohlenstoffsaurem Kali niederschlägt, wobei zuerst das Eisen mit etwas Magnesiumoxyde sich abscheidet, nachher aber ein ziemlich reines, kohlenstoffsaures Magnesium niederfällt. Man hat auch vorgeschlagen, das eisenhaltige Magnesiumoxyd zu wiederholtenmahlen mit starker Essigsäure auszukochen, nachdem man es vorher stark kalzinirt hat, worauf der größte Theil des Eisenoxydes unaufgelöst liegen bleiben soll. Ich muß gestehen, daß es mir auf diese Art nicht gelingen

wollte, ein ziemlich reines Oxyd darzustellen. Richter schlägt vor, eine gesättigte Auflösung des Magnesiumoxydes in Schwefelsäure zu bereiten, und mit weinsteinsaurem Kali zu versetzen, worauf sich weinsteinsaures Magnesium abscheidet, aus welchem man durch Glühen die Weinsteinsäure wieder abscheiden kann, wo dann ein reines Magnesiumoxyd zurückbleiben soll. Ich habe aber gefunden, daß das weinsteinsaure Kali auch das Eisen zum Theil mit niederschlägt, und daß man auf diese Art eben so wenig ein ganz reines Magnesiumoxyd erhält.

Richter über die neuern Gegenstände der Chemie. St. I. S. 32. ff.

§. 3649.

Das metallische Eisen scheidet das Magnesium aus seinen Auflösungen in den Säuren nicht ab, und umgekehrt schlägt auch das Magnesium das Eisen nicht nieder. Eben so wenig läßt sich durch Schwefelkali weder auf nassem, noch auf trocknem Wege eine Scheidung beider Metalle bewirken. Es fehlt uns daher bis jetzt noch ein Mittel, wodurch diese Trennung vollständig bewirkt wird.

§. 3650.

Mit dem Zinn läßt sich, nach Bergman, das Magnesium leicht verbinden; mit dem Zink aber hält die Verbindung sehr schwer. Aus den Säuren scheidet

der Zink das Magnesium nicht ab, und auch umgekehrt geht es nicht an.

§. 3651.

Das Spiesglanz geht, nach Gmelin, auch keine Verbindung mit dem Magnesium ein, wenigstens verbindet sich nur so wenig damit, daß dadurch die Eigenschaften des Spiesglanzes keine merkliche Veränderung erleiden.

Gmelin in von Crells chem. Annal. 1793. B. I. S. 99. ff.

* *
*

Rinman Versuch über den Braunstein, mit Anmerkungen von Westfeld; in den schwed. Abhandl. B. XXVIII. Jahr 1766. S. 251. ff. C. F. G. Westfeld Abhandlung von dem Braunstein; in seinen mineralog. Abhandl. Göttingen und Gotha 1767. S. 13. Vom Braunstein und dessen erdigt-alkalinischen Theilen, von Carl Gottfr. Hagen; aus den nov. act acad. natur. curios. T. VI. S. 329. übersetzt im phys. chem. Mancherley B. I. S. 217. ff. Vom Braunstein und dessen Eigenschaften, von Carl Wilh. Scheele; aus den schwedischen Abhandl. Vol XXV. J. 1774. S. 89. ff. übersetzt in von Crells neuesten Entdeckungen. Th. I. S. 112. ff. und S. 140. ff. Zusatz von Torb. Bergman, ebendas. S. 194. übersetzt ebendas. S. 156. Fernerweitige Anmerkungen über Herrn Scheele Abh. vom Braunstein, von Gu-

stav Engström; ebend. S. 196. übers. S. 158. *Torb. Bergman* de mineris ferri albis; in seinen *Opusc* Vol. II. S. 184. ff. Ebenderselbe de cobalto, niccolo, platina et magnesio, eorumque per praecipitationes investiganda indole; ebendas. Vol. III. S. 464. und Vol. IV. S. 371. ff. Rinnmann's Geschichte des Eisens. B. II. §. 155. ff. J. C. Ilseman Versuche über einen Braunstein von Ilefeld, und den daraus erhaltenen König; in von Crells neuest. Entdeckungen. Th. IV. S. 24. *M. de la Peirouse* in *Roziers observat. sur la phys.* Tom. XVI. S. 156 Versuche aus dem Braunsteine den Braunsteinkönig zu erhalten, und denselben mit einigen andern Metallen zusammenzuschmelzen; von Pet. Jac. Hielm; aus den neuen schwed. Abhandl. J. 1785. S. 141. ff. übers. in von Crells chem. Annal. J. 1787. B. I. S. 153. S. 446. ff. Geschichte des Braunsteins, seiner Verhältnisse gegen andere Körper, und seiner Anwendung in den Künsten, von D. G. F. Ch. Fuchs. Jena 1791. 8. Bucholz a. a. O. Richter a. a. O.

Molybdän.

§. 3652.

Das Molybdän (*Molybdene*, Molybdaenum), welches sonst auch Wasserblei genannt wurde, ist eine besondere, metallische Substanz, die nicht mit dem Reisblei (§. 2449.) verwechselt werden darf.

Scheele beschäftigte sich zuerst (Jahr 1778.) mit der Untersuchung derselben, und erkannte ihre metallische Beschaffenheit, und nachher haben uns die Herren Heyer, Ilsemann, Pelletier, Richter u. a. m. mit den andern Eigenschaften derselben bekannt gemacht.

§. 3653.

Das natürliche Molybdän hielt Scheele für eine Verbindung der Molybdänsäure mit dem Schwefel: allein dieses ist unrichtig, denn die Säure ist offenbar ein Produkt der Operation. Pelletier hielt das natürliche Molybdän für eine Verbindung des Molybdän mit Schwefel. Richter, Heyer und Ilsemann erhielten bei ihren Untersuchungen weder eine Spur von Schwefel, noch von Schwefelsäure, und es ist daher sehr wahrscheinlich, daß der Schwefel ein zufälliger Bestandtheil ist. Ich betrachte daher das, von allen anhängenden fremdartigen Theilen befreiete natürliche Molybdän als das reine, metallische Molybdän.

§. 3654.

Das Molybdän besitzt eine leichte, bleigraue Farbe, einen metallischen Glanz, und ist sehr weich. Es fühlt sich gleichsam fettig an, und färbt etwas ab. Sein specifisches Gewicht gegen destillirtes Wasser ist 4,56 auch wohl nur 4,13.

§. 3655.

Da sich das Molybdän sehr leicht zerreiben läßt, und wenig Zusammenhang besitzt, so gehört es unter die sprödesten Metalle. Das gepülverte Molybdän läßt sich in verschlossenen Gefäßen in dem heftigsten Feuer nicht wieder zusammenschmelzen, und fließt zu keinem dichten Korne. Das geschmolzene Molybdän, was Herr von Ruprecht erhalten hat, war wohl nichts anders, als Phosphoreisen. Diese Unschmelzbarkeit und Feuerbeständigkeit des Molybdäns ist ein Hauptcharakter dieses Metalles.

§. 3656.

Setzt man das Molybdän einem schwachen Glühfeuer bei dem Zugange der Luft aus, so verliehrt es nichts von seinem Gewichte, nimmt aber auch nicht zu, und erleidet sonst keine Veränderung. Bei einem starken Feuer aber fängt es an sich zu oxydiren, es raucht, brennt mit einer Flamme, und das oxydirte Metall kömmt in Fluß. Nach dem Erkalten findet man eine krystallinische, glasähnliche, gelbliche Masse. Bei fortgesetztem Feuer fängt es an sich mit krystallinischen Spitzen zu besetzen, und wird endlich gänzlich in eine zarte, krystallinische Masse verwandelt, die wirkliche Molybdänsäure (§. 315.) ist, die endlich den Tiegel durchdringt.

§. 3657.

Vor dem Löthrohre auf der Kohle, und noch besser vor dem Gebläse mit Sauerstoffgas brennt das Molybdän ebenfalls, und giebt einen Rauch, der sich als weisgelbliche Blumen anlegt, die nichts anders als Molybdänsäure sind. Sie färben sich blau, wenn sie in die Mitte der Flamme gebracht werden, und entfärben sich wieder, wenn man die äußerste Spitze der Flamme darauf leitet.

§. 3658.

Wenn man vier Theile salpetersaures Kali mit einem Theile reinen Molybdän in einen glühenden Schmelztiegel einträgt, so erhält man im Rückstande eine Masse, die, im Wasser gelöst und mit Säuren gesättiget, ein weißes Pulver fallen läßt, das sich wie Molybdänsäure verhält, und nicht ein Molybdänoxyd ist.

§. 3659.

Die ätzenden Alkalien und das Ammoniak lösen auf nassem Wege das Molybdän nicht auf, nehmen aber den Schwefel in sich, wenn es welchen enthält. Auf trockenem Wege giebt das Molybdän, wenn es mit ätzendem Kali bei dem Zugange der Luft geschmolzen wird, eine schwärzliche, grüne Masse, die sich im Wasser mit einer grünen Farbe löset, die bei dem Zusatze von Salpetersäure blau wird, und dann wieder ver-

schwindet. Wird die Flüssigkeit mit Säure gesättigt, so fällt Molybdänsäure nieder.

§. 3660.

Das Molybdän wird außer der Salpetersäure, der salpetrigtsauren Salzsäure, der oxydirten Salzsäure und der Arseniksäure kaum von einer andern Säure angegriffen, und die genannten Säuren verwandeln das Molybdän in Molybdänsäure. Da nun überhaupt das oxydirte Molybdän jedesmal die Natur einer Säure besitzt, so ist leicht einzusehen, daß eigentlich keine wahre Salzverbindungen des Molybdäns mit den Säuren statt finden. Was aber das Verhalten der Molybdänsäure zu den andern Säuren anbetrifft, so haben wir solches schon oben (§. 504. ff.) abgehandelt.

§. 3661.

Die Molybdänsäure verwandelt sich wieder in metallisches Molybdän, wenn sie mit Kohlenpulver ausgeglühet, oder mit Schwefel zusammengeschmolzen wird.

Molybdän und andere Metalle.

§. 3662.

Die Verbindungen des Molybdäns mit andern Metallen hat Herr Hielm untersucht. Er bediente sich dazu des natürlichen Molybdäns, und verrichtete das

Zusammenschmelzen in einem, mit Kohlenpulver ausgefütterten Tiegel unter einer Decke von Kohlenstaub vor einem starken Gebläse.

§. 3663.

Zwei Theile Gold und ein Theil Molybdän geben ein lockeres, schwarzes und sprödes Gemische, das durch ein nochmahliges Schmelzen einen etwas festern Zusammenhang erhielt. Bei wiederholtem Schmelzen ohne Kohlenstaub schied sich etwas Gold aus. Die übrige Masse, in Kohlenstaub geschmolzen, machte eine graugelbe Masse, die ziemlich spröde war. Von Salpetersäure wurde sie stark angegriffen, nach der Operation lag das Gold auf dem Boden, und darüber die erzeugte weiße Molybdänsäure. — Gleiche Theile Gold und Molybdän geben ein, dem vorigen ähnliches, schwarzgelbes, sprödes Gemische.

§. 3664.

Gleiche Theile Platina und Molybdän gaben einen harten Klumpen, der im Bruche dicht, hellgrau, von metallischem Glanze und leicht zerreiblich war. Es wurde zerstoßen und noch mit dreimal so viel Platina versetzt, konnte aber doch in kein rundes Korn gebracht werden.

§. 3665.

Zwei Theile Silber und ein Theil Molybdän gaben auch kein rundes Korn, selbst nach wiederholten Schmel-

zungen nicht. Geschah die Schmelzung ohne Kohlenpulver, so schied sich ein Theil Silber aus, das zwar dehnbar war, aber dennoch bei der Auflösung in Salpetersäure Molybdängehalt zeigte. Die übrige Mischung, mit Kohlenstaub geschmolzen, lieferte noch kein dichtes Korn, sondern eine spröde, im Bruche lichtgraue Masse. Ein Theil Silber und zwei Theile Molybdän gaben eine ähnliche Masse. Auf der Kohle vor dem Löthrohre verbrannte das Molybdän, und das Silber blieb zurück. Auch auf der Kapelle ließ sich das Molybdän rein vom Silber scheiden.

§. 3666.

Mit dem Quecksilber ließ sich das Molybdän nicht amalgamiren, wenigstens nicht durch ein stundenlanges Reiben des erhitzten Quecksilbers.

§. 3667.

Mit dem Blei ließ sich das Molybdän nicht gut zusammenschmelzen, wegen der Leichtflüssigkeit desselben. Zwei Theile Blei und ein Theil Molybdän gaben eine schwarze spröde Masse. Diese, noch einmal mit acht Theilen Blei geschmolzen, war hart, weißer als Blei, und etwas geschmeidig.

§. 3668.

Nickel und Molybdän flossen unter einer Kohlendecke zu einem Korne von lichtgrauer Oberfläche, das

etwas dehnbar war, einen körnigen grauen Bruch hatte, vom Magnet nicht angezogen wurde, für sich allein nicht schmolz, und auch nicht mit boraxsaurem Natrum.

§. 3669.

Kupfer und Molybdän gaben ein Gemische von blasrother Farbe, das noch Dehnbarkeit besaß, wenn das Kupfer mehr betrug, als das Molybdän. — Mit Wißmuth läßt sich das Molybdän kaum verbinden, und mit dem Arsenik gar nicht.

§. 3670.

Das Eisen verbindet sich, nach Hielm, unter allen Metallen in der größten Menge und am leichtsten mit dem Molybdän. Gleiche Theile Eisen und Molybdän schmolzen zu einem runden Korne, ohne Verlust. Das Gemische war spröde, hart, im Bruche blaugrau, kleinschuppig, feinkörnig, mit einigen glänzenden Flächen. Es schmolz vor dem Löthrohre und schäumte, ohne Funken zu werfen. Die Salzsäure und die verdünnte Schwefelsäure wirkten nur schwach darauf, stärker aber die salpetrigtsaure Salzsäure.

§. 3671.

Kobalt und Molybdän, zu gleichen Theilen geschmolzen, gaben ein graues, sprödes Gemische, das, mit noch mehrerem Molybdän geschmolzen, eine dunkle, blau-

graue Farbe annahm. Von Salpetersäure wurde es stark angegriffen, und aus der rothen Auflösung schied sich weiße Molybdänsäure ab.

§. 3672.

Gleiche Theile Zinn und Molybdän gaben eine schwarzgraue, körnige, sprödе und weiche Masse. Zwey Theile Zinn und ein Theil Molybdän gaben eine etwas härtere Masse. Wurde noch mehr Zinn hinzugesetzt, so entstand eine ziemlich gleichförmige Masse von noch mehrerer Härte, die sich hämmern ließ, bei dem Biegen nicht knirschte, wie das reine Zinn, und im Bruche graulich und körnig war.

§. 3673.

Zink und Molybdän, und Spiesglanz und Molybdän lassen sich schwerlich zusammenschmelzen, wegen der Flüchtigkeit der Metalle. — Das Magnesium hingegen geht mit dem Molybdän eine Verbindung ein, die höchst spröde ist, und sich kaum schmelzen läßt. Bei der Auflösung in Salpetersäure bleibt Molybdänsäure zurück.

* * *

Siehe die §. 321. angeführten Schriften. Richter über die neuern Gegenstände d. Chemie. St. II. S. 104. ff. St. X. S. 86. ff. Klaproth in den Beobacht. und Entde-

ckungen der Gesellschaft naturf. Freunde zu Berlin. B. III. St. I. S. 73. ff. Versuche mit dem Wasserblei, zur Darstellung desselben in metallischer Gestalt vom Herrn P. Hielm; in von Crells chem. Annal. 1790. S. 39. ff. Versuche mit Wasserblei und der Reduktion seiner Erde; von Ebendemselben, ebendas. S. 140. ff. Zweite Fortsetzung ebend. 1791. B. I. S. 179. u. 248. ff. Dritte Fortsetzung, ebendas. S. 266. ff. S. 353. ff. Vierte Fortsetz. ebendas. S. 429. ff. B. II. S. 59. ff. 1792. B. I. S. 260. Ueber einen vollkommenen und reinen Schwerstein und Wasserbleikönig; vom Herrn von Ruprecht; ebend. 1790. B. I. S. 483. ff.

Wolfram.

§. 3674.

Der Wolfram (*Tunstene.* Wolframium) ist auch ein, in den neuern Zeiten entdecktes Metall, das man aber in der Natur noch nicht in metallischer Gestalt angetroffen hat. Gewöhnlich kömmt es mit Sauerstoff als Wolframsäure in der Verbindung mit Kalk vor. Dieser natürliche, wolframsaure Kalk, den man sonst Tungstein oder Schwerstein nannte, wurde zuerst von Scheele und Bergmann (1781) untersucht, und so diese neue Säure entdeckt. Aus dem großen, specifischen Gewichte derselben, aus ihrer Eigenschaft, durch blausaures Kali niedergeschlagen zu

werden, und Glasflüsse zu färben, schloß man, daß diese Säure wahrscheinlich metallischer Natur sey. Die Gebrüder d'Elhuyar bestätigten diese Vermuthung, indem sie die Säure wirklich desoxydirten, und in ein Metall verwandelten. Zu dem Ende schütteten sie hundert Gran Wolframsäure in einen, mit Kohlengestübe ausgefütterten und wohl bedeckten Schmelztiegel, und setzten ihn eine und eine halbe Stunde lang dem allerheftigsten Gebläsefeuer aus. Nach dem Erkalten fanden sie eine metallische Masse, die zwischen den Fingern zu Pulver zerfiel. Die Farbe desselben war dunkelbraun, und es befanden sich darinne eine Menge metallische Kügelchen, welche eine stahlgraue Farbe hatten, und den metallischen Wolfram darstellten. Das specifische Gewicht dieses Metalles war 17,6.

§. 3675.

Angulo wiederholte diese Versuche in dem Laboratorio der Akademie zu Dijon, und erhielt dieselben Resultate. Herrn Gmelin hingegen wollte die Reduktion durchaus nicht gelingen. Der metallische Wolfram, welchen Herr von Ruprecht und Herr Richter dargestellt haben, dürfte schwerlich von Phosphoreisen frei seyn. — So schwierig nun aber auch immer die Darstellung des Wolframmetalls ist, so gewiß ist doch die metallische Natur der Säure erwiesen.

§. 3676.

Wir haben oben (§. 332.) gezeigt, daß die Scheelische Wolframsäure, wenn sie von dem anhängenden Kali durch Digestion mit Salpetersäure gereiniget wird, nicht mehr die Natur einer Säure besitzt, sondern sich wie ein Oxyd verhält. Dieses Oxyd besitzt eine gelbe Farbe, und man erhält es auch, wenn man den metallischen Wolfram bei dem Zugange der Luft kalzinirt. Nach d'Elhuyars Versuchen betrug die Gewichtszunahme gegen 24 Procent.

§. 3677.

Das reine Wolframoxyd läßt sich entweder aus dem natürlichen, wolframsauren Kalk (Tungstein), oder aus dem sogenannten natürlichen Wolfram, (besser Wolframerz), der aus Wolframsäure, Eisenoxyd und arsenigter Säure besteht, abscheiden. Die Zerlegung des erstern haben wir oben (§. 322.) angegeben. Aus dem zweiten Fossile läßt sich das Wolframoxyd erhalten, wenn man das gepulverte Fossil mit seinem doppelten Gewichte reinen oder kohlenstoffsauren Kali schmilzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser auskocht und filtrirt. Setzt man dann zu der Flüssigkeit eine gehörige Menge Salpetersäure, so fällt ein weisses Pulver nieder, das, mit Salpetersäure digerirt, ausgewaschen und geglüht, ein reines gelbes Wolframoxyd darstellt.

§. 3678.

Nach Richter stellt man die Zerlegung auf folgende Art an: man reibt fünf Theile des Wolframerzes mit sieben Theilen salpetersaurem Kali zusammen, füllt damit einen Schmelztiegel bis zum dritten Theile an, deckt ihn zu, und bringt die Materie mit allmählig verstärktem Feuer in Fluß. Wenn die Masse ruhig fließet, gießt man sie aus, stößt sie nach dem Erkalten zu Pulver und schüttet sie in sechsmal so viel Wasser, als ihr Gewicht beträgt. Man digerirt die Mischung einige Stunden lang, filtrirt sie dann, und tröpfelt in die filtrirte Flüssigkeit so lange Salzsäure oder Schwefelsäure, bis kein weißer Niederschlag mehr erfolgt, den man dann mit Salpetersäure digerirt, auswäscht und ausglühet.

Richter über die neuern Gegenstände der Chemie. St. I. S. 66. ff. und St. X. S. 148. ff.

§. 3679.

Das reine Wolframoxyd ist gelb von Farbe, völlig unschmackhaft, und röthet die Lakmustinktur nicht. Sein specifisches Gewicht gegen destillirtes Wasser ist 6,12, übertrifft also das specifische des Metalles selbst. Auf der Kohle vor der Kohle bleibt es in der Spitze der äussern Flamme gelb, in der innern blauen Flamme aber wird es schwarz, doch schmelzt es nicht. Es braußt mit dem phosphorsauren Ammoniak lebhaft vor

dem Löthrohre, und bildet ein durchsichtiges, blaues Glas, wenn die Schmelzung in der innern Flamme geschah. In der äussern verschwindet die Farbe gänzlich, kömmt aber in der innern wieder. Wenn diese Abwechselung mehr wiederholt wird, so verliehrt sich doch endlich die Farbe, und läßt sich nicht wieder herstellen. So darf man auch dem gefärbten Glaskügelchen nur ein wenig Kali zusetzen, wodurch augenblicklich die Farbe gänzlich verschwindet, und sich nicht wieder herstellt.

§. 3680.

Wenn man das Wolframoxyd auf der Kohle mit boraxsaurem Natrum schmilzt, so erhält man ein braunlich-gelbes, durchsichtiges Glas, das seine Farbe weder an der Spitze, noch in der Mitte der Flamme verändert. Vier Theile reine Kieselerde, eben so viel gebranntes, boraxsaures Natrum, und ein Theil Wolframoxyd geben, nach Klaproth, bei dem Zusammenschmelzen ein schönes, krystallhelles Glas; hingegen sechs Theile Kieselerde und zwölf Theile verglasete Phosphorsäure und ein Theil Oxyd ein schönes, helles, saphirblaues Glas.

§. 3681.

Das Wolframoxyd löset sich keinesweges im Wasser; wenn es aber damit zusammengerieben wird, so bildet es eine trübe Flüssigkeit, aus der sich das Oxyd

erst nach vielen Wochen ganz zu Boden setzt. Durch das Filtriren läßt sich das Oxyd nicht absondern, wenigstens bleibt immer ein Theil bei der Flüssigkeit, denn sie läuft trübe ab.

§. 3682.

Die Schwefelsäure, die Salpetersäure und die Salzsäure lösen das Wolframoxyd nicht auf. Die Essigsäure färbt es blau, ohne es aber aufzulösen. Aber auch der metallische Wolfram wird weder von der Schwefelsäure, noch Phosphorsäure aufgelöst, von der Salpetersäure und oxydirten Salzsäure aber in Wolframsäure verwandelt, ohne damit wahre, salzartige Verbindungen zu geben. Es ist daher überhaupt sehr wahrscheinlich, daß das Wolfram nicht fähig sei, mit irgend einer Säure ein wahres metallisches Salz zu bilden.

§. 3683.

Das gelbe Wolframoxyd löset sich in den ätzenden, feuerbeständigen Alkalien, auf nassem und auf trocknem Wege vollkommen auf, doch prädominirt das Alkali immer. Tröpfelt man etwas weniges Säure in eine solche Auflösung, so erfolgt ein weißer Niederschlag, der sich aber durch Umschütteln wieder auflöst. Setzt man mehr Säure hinzu, als nöthig ist, das Uebermaaß des Alkali zu sättigen, so löset sich der Niederschlag nicht wieder auf, und wenn man die Flüssigkeit jetzt durchseihet, so bleibt eine weiße Substanz auf dem

Filtro, und die durchgelaufene Flüssigkeit enthält auch einen Theil derselben nebst dem salpetersauren Salze. Diese weiße Substanz ist von der Scheelischen Wolframsteinsäure kaum verschieden, besitzt erst einen süßlichen, hintennach bittern und scharfen Geschmack, löset sich im Wasser auf, und färbt die Lakmustinktur roth.

§. 3684.

Auch im ätzenden Ammoniak löset sich das gelbe Wolframoxyd bei der Digestion leicht auf. Doch läßt sich das Ammoniak nicht damit sättigen. Raucht man die Flüssigkeit zur Krystallisation ab, so erhält man kleine Nadeln, die einen scharfen, bittern Geschmack besitzen, und die Lakmustinktur roth färben. Durch gelindes Glühen läßt sich das Ammoniak verflüchtigen, und es bleibt dann ein reines, gelbes Wolframoxyd zurück. Dieses Salz schlägt die schwefelsauren Verbindungen des Eisens, Kupfers, Zinks, der Thonerde, den salpetersauren Kalk und das salzsaure Quecksilber, das essigsaure Blei und Kupfer nieder, und giebt mit Kalkwasser wolframsauren Kalk. Schwefelsäure giebt damit einen blauen und Salpetersäure einen gelben Niederschlag. Das blausaure Kali aber verändert es nicht.

§. 3685.

Tröpfelt man in die Auflösung des gelben Wolframoxydes in Ammoniak Salpetersäure, so schlägt sich

ebenfalls ein weißes Pulver nieder, das sich wie die Scheelsche Wolframsäure verhält, sich aber von der, mit feuerbeständigem Kali bereiteten (§. 322.) dadurch unterscheidet, daß die Auflösung derselben, durch Kochen zersetzt, milchigt und blau von Farbe wird, und ein blaues Pulver fallen läßt, das sich wie ein Oxyd verhält, bei dem Glühen in verschlossenen Gefäßen seine blaue Farbe behält, und bei dem Glühen in der Luft gelb wird. Dieser Rückstand schmelzt vor dem Löthrohre nicht, wird durch Schwefelsäure blau, giebt mit feuerbeständigem Kali einen Ammoniakgeruch von sich, schlägt aus dem Kalkwasser wolframsauren Kalk nieder, und die übrige Flüssigkeit hinterläßt bei dem Abrauchen salpetersauren Kalk. Dieser Niederschlag ist also eine dreifache Verbindung aus Ammoniak, Wolframoxyd und der niederschlagenden Säure.

§. 3686.

Das Wolframoxyd wird sogleich blau, wenn man es in frisch bereitetes, salzsaures Zinn schüttet — auch giebt das wolframsaure Ammoniak damit einen blauen Niederschlag. Dieses ist offenbar einer Desoxydation zuzuschreiben, und das blaue Wolframoxyd nähert sich wahrscheinlich mehr dem metallischen Zustande, und ist als ein unvollkommenes Oxyd zu betrachten. — Diese Desoxydation erleidet schon das gelbe Wolframoxyd, wenn es an einem feuchten Orte liegt, und noch eher, wenn es der Sonne ausgesetzt wird. Auch

verwandelt sich das gelbe Wolframoxyd, in einem bedeckten Tiegel einem starken Feuer ausgesetzt, in eine schwammige, blauliche Masse, deren Oberfläche in kleinen Spitzen krystallisirt war, und eine beträchtliche Härte besaß. Bei dem Zerreiben gab sie ein dunkelblaues Pulver, das bei dem Glühen an der Luft gelb wurde, und zwei Procent Gewichtszunahme erhielt.

§. 3687.

Gleiche Theile Schwefel und Wolframoxyde, im bedeckten Tiegel zusammengeschmolzen, gaben eine dunkelblaue Masse, die sich leicht zerreiben ließ, und deren Inneres eine durchsichtige, lasurfarbene, nadelförmige Krystallisation enthielt.

Wolfram und andere Metalle.

§. 3688.

Die Verbindung des Wolframs mit andern Metallen haben die Herren d'Ehuyar untersucht. Zu dem Ende vermengten sie 50 Gran Wolframoxyd mit hundert Granen des zu verbindenden Metalles in einem, mit Kohlengestübe gefütterten Tiegel, und stellten ihn drei Viertelstunden lang in ein heftiges Feuer. Mit dem Golde erhielten sie ein gelbes Metall, das 39 Gran Zuwachs erhalten hatte, aber nicht vollkommen in Fluß gerathen war. Die Platina gab ein leicht zer-

brechliches Gemische, in welchem sich Platinakörner von einer weißen Farbe befanden. Das Silber gab ein blasbraunes Metall, das etwas schwammig war, sich aber doch strecken ließ, und 142 Grane wog. Mit Kupfer entstand ein rothes Gemisch, etwas dunkel von Farbe, schwammigt und ziemlich dehnbar. Es wog 133 Gran. Das Roheisen gab damit ein dichtes Korn, das weißlich braun, hart und rauh war und 137 Gran wog; mit Blei entstand ein dunkelschwarzbraunes, sehr dehnbares Gemische, von sehr wenigem Glanze, das sich bei dem Hämmern blätterte und 127 Gran wog. Das Zinn gab ein hellbraunes, etwas dehnbares Metall, das Spiesglanz ein dunkelbraunes, glänzendes, sehr sprödes Gemisch, das nur 108 Gran wog. Wißmuth gab ein ziemlich hartes, und rauhes Gemische, das nur 68 Gran wog, und Magnesium gab ein Metall von einer dunkelbräunlich-schwarzen Farbe und einem erdigen Ansehen, das 107 Gran wog.

Es wäre sehr zu wünschen, daß die Untersuchung des Wolframs einmal von neuem angestellt, und die vorhandenen Erfahrungen nicht nur sämmtlich einer Prüfung unterworfen, sondern auch noch mit neuen vermehrt würden.

S. die §. 326. angeführten Schriften. Richter a. a. O. St. X. S. 148. ff.

Uranium.

§. 3689.

Das Uranium (*Uran.* Uranium) ist ein Metall, welches im Jahr 1789. von Herrn Klaproth entdeckt wurde. Dieser Chemiker fand es zuerst in oxydirter Gestalt, in einem Fossil, welches man Pechblende oder Pecherz nannte, und das man bald zu den Zinkerzen, bald zu den Eisenerzen rechnete. Nachher hat man diese metallische Substanz noch in verschiedenen Fossilien angetroffen.

Das Uran findet sich 1) oxydirt als Uranocker (Uranoxyd mit Eisenoxyd) als Uranglimmer (Uranoxyd mit etwas Kupferoxyd), 2) vererzt als Pecherz (Uranoxyd, Schwefel und Eisenoxyd).

S. *Emmerlings* Lehrb der min. T. II. Kurze Anzeige eines neuentdeckten Halbmetalles, von Klaproth; in den Beobacht. und Entd. aus der Naturk. von der Gesellsch. naturf. Freunde zu Berlin. B. III. 1789. S. 379. ff. Chemische Untersuchung des Uranits, einer neuentdeckten, metallischen Substanz, vom Herrn Prof. Klaproth; in von Crells chem Annal. 1789 B. II. S. 387. ff. Kleine mineralog. Beiträge von ebendems. 1790. B. I. S. 291. ff. Chem Untersuchung des Uranerzes, von *Ebendemſ.* in seinen *Beitr. zur chem. Kenntn. der Mineralkörp.* St. II. S. 197. ff. Tochsen in Trommsdorfs Journ. d. Pharmac. B. V. St. 1. S. 121. ff.

§. 3690.

Um das Uran aus dem Pecherze zu scheiden, wird dieses von aller anhängenden Bergart gereinigte und sehr fein gepülverte Erz mit Salpetersäure digerirt, worauf sich der metallische Antheil auflöst, und von dem zu Boden liegenden Schwefel und niedergefallenen Eisenoxyde durch Filtriren geschieden wird. Aus der Flüssigkeit läßt sich hierauf das Uranoxyd durch Kali als ein schönes, citronengelbes Pulver niederschlagen. Enthält dieses Oxyd etwas Eisenoxyd, welches leicht erfolgt, wenn man die salpetersaure Auflösung nicht lange genug sieden läßt, so ist die Farbe mehr oder weniger braungelb. Nach Bucholz enthält es auch gewöhnlich etwas Kupferoxyd.

Bucholz Beiträge zur Kenntniſs des Uraniums und deſsen Erze; in seinen *Beiträgen zur Erweit. und Bericht. d. Chem.* St. II. S. 62. ff.

§. 3691.

Das Uranoxyd (*Oxide d'uran.* Oxydum uranii) ist im Feuer beständig, und zeigt sich völlig unschmelzbar für sich. Vor dem Löthrohre erleidet es keine Veränderung, außer daß es bei dem Glühen auf der Kohle eine bräunliche Farbe annimmt. Mit Natrum fließet es zu einer bräunlichen Masse, mit phosphorsaurem Ammoniak aber zu einer grünen, hellen Glasperle.

§. 3692.

Das Uranoxyd läßt sich nur äußerst schwer vollkommen desoxydiren. Mit verschiedenen Verhältnissen von kohligten Kali, verschiedenen Glasflüssen u. s. w., im Kohlentiegel bei dem heftigsten Feuer geglühet, gab es immer nur schwarze, glasartige Schlacken ohne alle Spur eines Metalles. Auf die Art aber, wie das Magnesiumoxyd, mit bloßen kohligen Substanzen behandelt, erhielt es Herr Klaproth doch in metallischer Gestalt. Er rieb das gelbe Uranoxyd mit Leinöl zu einem Teige an, und ließ auf einem Scherben das Oel gelinde abbrennen. Es blieben von 120 Gran nur 85 Gran zurück, die als ein schwarzes Pulver nun in einem, mit Kohlenpulver ausgefütterten, gut verlutirten Tiegel der mittlern Hitze des Porcellainofens ausgesetzt wurden. Nach Beendigung des Versuchs fand sich eine lockere, zusammenhängende Masse, die sich zu einem glänzenden Pulver zerreiben ließ, das sich in Salpetersäure mit Entwicklung von Salpetergas auflöste, und dadurch bewieß, daß es dem metallischen Zustande schon näher gebracht war. Dieses Pulver wurde von neuem in einer, mit Kohlenpulver ausgefütterten Probiertute mit der Hälfte gebrannten, boraxsauren Natrum bedeckt, mit Kohlenpulver überschüttet, und nach der Lutirung in das allerheftigste Feuer des Porcellainofens gestellt. Auf diese Art wurde das metallische Uranium in Gestalt einer metallischen Masse erhalten, die aus kleinen Metallkörnern zusammengesintert

und porös war. Von außen war sie dunkelgrau auf dem Striche hellbraun, von geringem Glanze, ließ sich leicht feilen, ja sogar mit dem Messer schneiden. Das specifische Gewicht dieses Metalles war 6 440. Bei dem Glühen vor der Kohle auf dem Löthrohre erlitt es keine Veränderung.

§. 3693.

Richter bediente sich eines andern Verfahrens, um das metallische Uranium darzustellen. Er vermengte das ausgeglühete Uranoxyd mit seinem gleichen Gewichte getrockneten Rindsblute, füllte damit einen Tiegel an, bedeckte denselben mit etwas Kohlengestübe, und schmelzte die Masse vor einem starken Gebläse. Er erhielt ein, dem Kobalt an Farbe ähnliches Metall, das sehr spröde war. Es ist aber doch sehr zu bezweifeln, daß es frei von Phosphoreisen gewesen, da dieses ein Bestandtheil des Blutes ist.

Richter a. a. O. S. 1. ff.

§. 3694.

Neuerdings erzählt Richter: daß ihm auch die Reduktion sehr gut mit bloßem Kohlengestübe gelungen sey, doch sey ein Zusatz von flußsaurem Kalk nothwendig, und ein rasches Feuer das schicklichste Mittel — weil bei einem lange anhaltenden Feuer sich das Metall wieder verschlacke.

§. 3695.

Die verschiedenen Farben, welche das Uranoxyd den Glasflüssen mittheilt, beweisen die Eigenthümlichkeit desselben sehr bestimmt. Nach Klaproths Versuchen geben; 2 Drachmen Kieselerde eine Drachme Kali und zehn Gran Uranoxyd ein hellbraunes, durchsichtiges Glas, Natrum in eben diesem Verhältnisse mit Kieselerde und Uranoxyd ein undurchsichtiges, schwarzgraues Glas, zwei Drachmen Kieselerde eben so viel gebranntes, boraxsaures Natrum, und zwanzig Gran Uranoxyd geben ein dem Rauchtopas ähnliches Glas; Kieselerde, glasartige Phosphorsäure und eben so viel Uranoxyd ein hellapfelgrünes, undurchsichtiges Glas, zehn Gran Uranoxyd, mit Phosphorsäure allein geschmolzen, ein helles, smaragdgrünes Glas. Auf Porcellain, mit dem gehörigen Flusse im Emaillefeuer eingebrannt, gab das Uranoxyd eine gesättigte Pommeranzenfarbe.

Klaproth a. a. O.

Uranium und Säuren.

§. 3696.

Das Verhalten des metallischen Uran zu den Säuren verdient erst noch geprüft zu werden; bis jetzt kennt man erst das Verhalten des Uranoxyds gegen einige Säuren. — Die verdünnte Schwefelsäure löset,

nach Klaproth, das Uranoxyd leicht auf und giebt damit ein citronengelbes Salz, das in kleinen Säulen zusammengehäufte, schwefelsaure Uranium (*Sulfate d'uran* Uranium sulphuricum). Dieses Salz besitzt die merkwürdige Eigenschaft, das mit Curkumätinktur gefärbte Papier braun zu färben, wie es die Alkalien thun, selbst wenn es mit Säure übersättiget ist.

§. 3697.

Die Salpetersäure löset das Uranoxyd ebenfalls sehr leicht auf, die verdunstete Auflösung giebt das salpetersaure Uranium (*Nitrate d'uran.* Uranium nitricum) das, nach Klaproth, in schönen, zeisiggrünen, sechsseitigen Tafeln krystallisirt. Nach Bucholz rührt die grüne Farbe noch von dabei befindlichem Kupfer her, und verschwindet gänzlich, wenn sie davon befreiet werden. Auch dieses Salz besitzt die Eigenschaft, die Curkumätinktur braun zu färben.

§. 3698.

Die Phosphorsäure löset das Uranoxyd auf; die Auflösung erhält sich aber nicht klar, sondern es fällt das phosphorsaure Uranium (*Phosphate d'uran.* Uranium phosphoricum) allmählig in gelblichweißen, unförmlichen Flocken zu Boden, die sich in Wasser schwer lösen. Ein gleicher Niederschlag

entsteht, wenn Phosphorsäure in die Auflösung des Uranoxydes in Essigsäure gegossen wird.

§. 3699.

Die Arsenikſauren Salze schlagen aus der Auflösung des Uraniums in Schwefelsäure ein arsenikſaures Uran (*Arſeniate d'uran.* Uranium arſenicicum) als ein weißgelbes Pulver nieder.

§. 3700.

Das molybdänſaure Uranium (*Molybdate d'uran.* Uranium molybdaenicum) erhält man, nach Richter, wenn man eine Lösung des schwefelsauren Urans mit einer Lösung des molybdänſauren Kali versetzt; es besitzt eine bräunlichweiße Farbe und ist im Wasser sehr schwerlöslich Nach meinen Versuchen aber fiel das molybdänſaure Uran als ein schwefelgelbes Pulver nieder, das selbst im kochenden Wasser sich nicht löste. Im kohlenstoffsauren Ammoniak löste es sich auf, und wurde daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden. Durch kohlenstoffsaures Kali wurde es nur in der Hitze zersetzt. In Schwefelsäure und Salzsäure löste es sich leicht auf. Das wolframſaure Uranium (*Tunſtate d'uran.* Uranium wolframicum) verhielt sich fast eben so.

§. 3701.

Die Essigsäure löset das Uranoxyd leicht auf, und giebt damit das essigsaure Uranium (*Acetite*

d'uran. Uranium aceticum) das, nach Klaproth, in schönen topasgelben Krystallen anschießt, die schmale regelmäßig vierseitige, lange, an den Enden vierflächig zugespitzte Säulen bilden. Im Feuer entweicht daraus die Essigsäure, und das rückständige Oxyd besitzt beinahe noch die Form, die die Krystalle zuvor hatten.

§. 3702.

Die kohlenstoffsauren Alkalien schlagen aus den Auflösungen des Uraniums in den Säuren ein weißes Pulver nieder, welches kohlenstoffsaures Uranium (*Carbonate d'uran.* Uranium carbonicum) ist. Dieses Salz ist in einem Uebermaaße von kohlenstoffsaurem Kali auflöslich. Für sich allein wird es nicht im Wasser gelöst.

§. 3703.

Das sauerkleesaure Uranium (*Oxalate d'uran.* Uranium oxalicum), das äpfelsaure Uranium (*Malate d'uran.* Uranium malicum) und das citronensaure Uranium (*Citrate d'uran.* Uranium citricum) können, nach Richter, durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt werden, und geben schwerlösliche Salze, die noch wenig untersucht sind.

§. 3704.

Die Galläpfeltinktur bringt in den Auflösungen des Uraniums in Säuren, nach Klaproth, einen chocola-

debraunen Niederschlag hervor, nachdem zuvor die hervorstechende Säure durch Kali etwas abgestumpft worden ist. Der Niederschlag ist schwerlich als reines gallussaures Uranium (*Gallate d'uran.* Uranium gallaceum) anzusehen.

§. 3705.

Die Weinsteinsäure giebt mit dem Uranoxyde, nach Richter, ein im Wasser sehr schwerlösliches Salz. Man erhält dieses weinsteinsaure Uranium (*Tartrite d'uran.* Uranium tartaricum) durch doppelte Zersetzung, indem man eine Lösung des neutralen weinsteinsauren Kali mit gesättigter, salpetersaurer Uraniumauflösung versetzt. Der entstandene Niederschlag besitzt eine gelbliche Farbe, und wird durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure zerlegt.

§. 3706.

Das blausaure Kali zersetzt alle Uraniumsalze und schlägt das blausaure Uranium (*Prussiate d'uran.* Uranium borussicum) als ein rothbraunes, dem Mineralkermes ähnliches Pulver nieder. Dieser Niederschlag scheidet sich nicht in Flocken, sondern als ein gleichförmiges Pulver ab.

§. 3707.

Die Salzsäure löset, nach Klaproth, das Uraniumoxyd sehr leicht auf, und durch Verdunsten und Abküh-

len krystallisirt das salzsaure Uranium (*Muriate d'uran.* Uranium muriaticum) in gelblichgrünen, vierseitigen Tafeln, die, nach Richter, zerfließlich sind. — Auch die Flußsäure löset das Uranoxyd leicht auf, und giebt damit ein krystallisirbares, flußsaures Uran (*Fluate d'uran.* Uranium fluoricum), das an der Luft beständig ist.

§. 3708.

Das boraxsaure Uranium (*Borate d'uran.* Uranium boracicum) kann durch doppelte Wahlverwandtschaft erhalten werden, und ist im Wasser sehr schwerlöslich. — Die Verbindungen der übrigen Säuren mit dem Uranium sind noch unbekannt.

Uranium und andere Körper.

§. 3709.

Die ätzenden Alkalien schlagen das Uranoxyd aus allen Säuren mit einer gelben Farbe nieder, allein sie lösen das Oxyd weder auf nassem, noch auf trocknem Wege auf, ertheilen ihm aber eine dunkelbraune Farbe. — Auch das metallische Uranium lösen sie nicht auf.

§. 3710.

Die kohlenstoffsauren Alkalien hingegen lösen das Uranoxyd in ziemlicher Menge auf. Die Auflösung des

sitzt eine safrangelbe Farbe, und Säuren schlagen das Oxyd daraus wieder mit blaßgelber Farbe nieder.

§. 3711.

Die Hydrothion-Schwefel-Alkalien bringen in dem salpetersauren Uranium erst eine braunrothe Farbe hervor, und nachher setzt sich ein schwarzer Niederschlag ab, der Schwefeluranium ist. — Das Hydrothion-Schwefel-Ammoniak giebt einen dunkelbraungelben Niederschlag.

§. 3712.

Der Schwefel schmelzt mit dem Uranium zu einer schwarzbraunen Masse zusammen, die ein Schwefeluran (*Sulfure d'uran.* Uranium sulphuricum) ist. — Die Verbindung des Phosphors mit dem Uran hat man noch nicht versucht.

§. 3713.

Nach Richter, nimmt der Aether das Uran aus seiner Auflösung in Salpetersäure in sich, wenn sie konzentrirt ist, und giebt damit einen uranhaltigen Aether von goldgelber Farbe.

§. 3714.

Die Auflösungen des Uranium in Säuren werden weder durch Zink, noch Eisen niedergeschlagen. — Die Verbindungen des Uraniums mit andern Metallen kennt man noch nicht.

Titanium.

§. 3715.

Das Titanium (*Titan.* Titanium) ist ein neues Metall, welches Klaproth im Jahr 1795. zuerst entdeckte. Er untersuchte den sogenannten hungarischen, rothen Schörl und fand, daß dieses Fossil nichts anders, als das natürliche Oxyd eines besondern Metalles war, dem er den angeführten Namen Titanium ertheilte. Bald darauf untersuchte er ein Fossil aus dem Passauischen und fand ebenfalls darinne Titanoxyd, mit Kieselerde und Kalk verbunden. Nachher fand er auch dieses Oxyd mit Eisen, und bald darauf entdeckte man es in verschiedenen andern Verbindungen. Gediegen hat man es aber zur Zeit noch nicht in der Natur angetroffen.

Chemische Untersuchung des sogenannten hungarischen rothen Schörl's; von *Klaproth* in seinen *Beiträgen zur chem. Kenntniss der Mineralkörper.* B. I. S. 233. Untersuchung eines neuen Fossils aus dem Passauischen; von Ebendems. Ebendas. S. 245. ff. Untersuchung zwei neuer Titanerze; von Ebendems. Ebendas. B. II. S. 222. ff. Untersuchung einiger eisenhaltigen Titanerze; von Ebendens. Ebendas. S. 226. ff. Verschiedene Versuche und Erfahrungen über das Titanium; von Lampadius; in dessen Sammlung praktisch chem. Abhandl. B. II. S. 113 ff. Anzeige einiger Bemerkungen über das Titanium; vom Herrn Lowitz; in von Crells chem. Annalen 1799. B. I. S. 183. ff. Ueber norwegische

Titanerze und eine neue Steinart aus Grönland etc. vom Hrn. Prof *Abildgaard*; Leipz. 1801. 8. Ueber das Titan und Darstellung eines reinen Titankalks aus dem Menakenit; von Richter in dessen Abhandl. über die neuern Gegenstände der Chemie. St. X. S. 104. ff.

§. 3716.

Das reine Titanoxyd widersteht der Desoxydation mit der größten Hartnäckigkeit, aber Lampadius gelang es doch, auf folgende Art vollkommen das Titanium in wahrer metallischer Gestalt darzustellen. Zuerst verfertigte er sich eine Auflösung des Titanoxydes, und schlug sie durch reines Kali, oder auch wohl durch Galläpfeltinktur nieder, wusch den Niederschlag gut aus und trocknete ihn. Dann wurde das trockne Pulver mit zweimal seines Gewichts trocknen Kohlenpulver vermengt, und in einem bedeckten Tiegel ein paar Stunden lang durchglühet. Während dem Glühen wurde oft neues Kohlenpulver hinzugethan, und fleissig umgerührt, weil das Oxygen des Titanoxydes einen großen Theil des Kohlenpulvers verzehrte. Diese Vorarbeit soll vorzüglich viel zur Gelingung des Versuchs beitragen; nur darf man auch nicht zu viel Kohlenpulver hinzuthun, weil sonst die Schmelzung des Metalles verhindert wird. Das auf diese Art zubereitete Titanoxyd wurde nun mit dicken Leinöl zu einem Teige angeknetet, und derselbe in einen, mit Kohlen-

pulver gefütterten Tiegel gelegt, mit etwas Kohlenpulver bedeckt, und dann der übrige Theil des Tiegels mit gestoßenem Glase angefüllt. Nach der gehörigen Verklebung wurde nun der Tiegel in einen andern gestellt, und ein paar Stunden lang dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt. Auf diese Art erhielt Herr Lampadius ein zusammenhängendes, in eine Kugel geflossenes Metall.

Lampadius a. a. O. B. II. S. 124. ff.

§. 3717.

Das metallische Titanium besitzt eine dunkelkupferbraune Farbe, ist metallisch, glänzend und zeigt in kleinen Blättchen Elastizität. Sein specifisches Gewicht ist noch nicht bestimmt.

§. 3718.

Die Verwandtschaft des Titans zum Sauerstoffe ist außerordentlich groß, und es verhält sich in dieser Hinsicht wie das Magnesium. An der Luft läuft es erdigtbraun an, und wird durch ein gelindes Glühen leicht oxydirt, wobei sich seine Farbe in eine bläulichte verwandelt. Auch verpufft es mit dem salpetersauren Kali sehr stark. Je mehr es oxydirt wird, desto weisser wird seine Farbe. In dieser Rücksicht verhält es sich also gerade umgekehrt wie das Magnesium.

§. 3719.

§. 3719.

Im metallischen Zustande ist das Titan äußerst strengflüssig, vielleicht das strengflüssigste unter allen Metallen. Leichter aber fließt, es als Oxyd, zu einer blaulicht-weißen Kugel, die auch das boraxsaure Natrum schön hyacinthroth färbt. — Hundert Theile metallisches Titan können, nach Lampadius, 37 Theile Sauerstoff aufnehmen.

Titan und Säuern.

§. 3720.

Das metallische Titanium verbindet sich leicht mit den Säuren, allein das vollkommene Titanoxyd, das in Gestalt eines weißen Pulvers erscheint, ist in den Säuren unauflöslich, und löset sich nur dann auf, wenn man das Oxyd vorher mit vier bis fünf Theilen kohlenstoffsauren Kali glühet, und auswäscht. Es ist dann wahrscheinlich in dem Zustande eines unvollkommenen Oxydes.

§. 3721.

Die Schwefelsäure löste das metallische Titanium leicht auf, und stellte damit eine wasserhelle Auflösung dar, welche schwefelsaures Titanium (*Sulfate de titan.* Titanium sulphuricum) enthielt. Durch Stehen an der Luft wurde sie nach eini-

gen Tagen gallertartig, und setzte bei dem Verdünnen mit Wasser Titanoxyd ab, das in den Säuren unauflöslich war. Krystallen konnte Lampadius nicht erhalten. Das unvollkommene Titanoxyd löset sich in verdünnter Schwefelsäure ebenfalls leicht auf, und läßt durch Stehen an der Luft, nach Klaproth, ebenfalls Titanoxyd fallen. Kohlenstoffsaures Kali und Ammoniak schlagen das Titanoxyd aus dieser Auflösung in zarten, weißen Flocken nieder.

§. 3722.

Die Salpetersäure löste das metallische Titanium sehr lebhaft auf, und lieferte eine helle, durchsichtige Auflösung, die aber an der Luft bald vollkommenes Titanoxyd absetzte. Schnell verdunstet, lieferte sie rhomboidalische Krystallen, die bald wieder Feuchtigkeit anzogen. Das unvollkommene Titanoxyd lieferte mit der Salpetersäure dasselbe salpetersaure Titanium (*Nitrate de titan.* Titanium nitricum).

§. 3723.

Das Verhalten der Phosphorsäure gegen das Titanoxyd verdient erst noch geprüft zu werden. Lampadius merkt an, daß die Phosphorsäure das Titanium aus seinen Auflösungen in andern Säuren als ein weißes, phosphorsaures Titan (*Phosphate de titan.* Titanium phosphoricum) niederschlage.

§. 3724.

Die Arsenikſäure löset, nach Lampadius, etwas unvollkommenes Titanoxyd auf, läßt es aber bei dem Erkalten immer wieder fallen, und scheint damit kein wahres arseniksaures Titanium (*Arſeniate de titan.* Titanium arſenicicum) zu bilden.

§. 3725.

Die Molybdänſäure löset das Titanoxyd im Kochen gut auf, und bildet damit eine schöne, grüne Flüssigkeit, die wahrscheinlich molybdänsaures Titanium (*Molybdate de titan.* Titanium molybdaenicum) enthält. In der Kälte läßt sie weiße, nadelförmige Krystalle fallen. Durch Galläpfel wird sie grauroth und durch blausaures Kali grün niedergeschlagen.

§. 3726.

Die Wolframsäure giebt mit dem Titanoxyde eine dunkelblaue Flüssigkeit, die in der Kälte ein weisses Pulver fallen läßt, das vielleicht wolframsaures Titanium (*Tunſtate de molybdene.* Titanium wolframicum) ist. Nach Absetzung dieses Pulvers entfärbt sich die Flüssigkeit.

§. 3727.

Die konzentrirte Essigsäure löset das metallische Titanium leicht auf, das essigsaure Titanium

(*Acetite de titan.* Titanium aceticum) krystallisirt aber daraus nicht, sondern giebt bei dem Verdunsten nur eine gallertartige Masse.

§. 3728.

Die Sauerkleesäure löset das Titanoxyd leicht auf, sonst aber ist dieses sauerkleesaure Titanium (*Oxalate de titan.* Titanium oxalicum) noch nicht weiter untersucht worden.

§. 3729.

Die Weinsteinsäure löset in der Wärme das Titanoxyd ebenfalls leicht auf, und in der Kälte krystallisirt sich das weinsteinsaure Titanium (*Tartrite de titan.* Titanium tartaricum) in kleinen Würfeln. — Auch die Benzoesäure löset das Titanoxyd auf.

§. 3730.

Der Galläpfelaufguß schlägt das Titanium aus seinen Auflösungen in den Säuren als einen braunrothen Körper nieder; ist die Auflösung nicht verdünnt, so gerinnt sie davon zu einer rothen Masse, wie Blut. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag besitzt, nach Klaproth, eine dem Kermes ähnliche Farbe, nach Lowitz hingegen ist die Farbe ein lebhaftes Orange. Wahrscheinlich war der Klaprothsche Niederschlag nicht ganz eisenfrei. Ob dieser Niederschlag gallus-

saures Titanium (*Gallate de titan.* Titanium gallaceum) ist, oder ob sich auch Tannin in der Mischung desselben befindet, verdient erst untersucht zu werden.

§. 3731.

Das blausaure Kali schlägt, nach Klaproth, das Titanium aus seinen Auflösungen in den Säuren mit einer grasgrünen Farbe nieder. Nach Lowitz hingegen ist dieser Niederschlag gelbbraun, und nur dann grün, wenn sich Eisen dabei befindet. Das blausaure Titanium (*Prussiate de titan.* Titanium borussicum) wird im Feuer zerstöhrt.

§. 3732.

Die Salzsäure löset das Titanoxyd leicht auf, und giebt damit eine helle Flüssigkeit, die bei dem Verdunsten gallertartig wird, und eine Menge kleiner, klarer, krystallinischer Körner von würflichter Gestalt absetzt, welche salzsaures Titanium (*Muriate de titan.* Titanium muriaticum) sind. Nach Lampadius, sind diese Krystalle luftbeständig. — Die Verbindungen der andern Säuren mit dem Titanium sind noch nicht bekannt.

§. 3733.

Für die einfachen Wahlverwandtschaften der verschiedenen Säuren zum Titanoxyde hat Lampadius

folgende Tafel aufgestellt: Gallussäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Sauerkleesäure, Weinsteinsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure.

Titanium und einige andere Körper.

§. 3734.

Das ätzende Kali und Natrum lösen, nach Lampadius, durch anhaltendes Schmelzen einen Theil Titanoxyd auf. Löset man die geschmolzene Masse in Wasser, so läßt die Flüssigkeit sogleich in der Kälte ein weisses, seidenartig-glänzendes Pulver fallen, das nur in kochendem Wasser löslich ist, durch Salzsäure zersetzt wird, und sich in einem Uebermaaße von Säure wieder auflöst. Ammoniak löset kein Titanoxyd auf.

§. 3735.

Nach Klaproth, verliehrt das Titanoxyd durch Schmelzen mit Kali einen Theil Sauerstoff, und wirklich wird das, in den Säuren unauflösliche Oxyd dadurch auflöslich gemacht. Richter hingegen glaubt, daß durch das Schmelzen des Titanoxydes mit Kali blos eine sehr feine Zertheilung des Oxydes, und dadurch eine größere Auflösbarkeit desselben bewirkt werde. Indessen bemerkte doch Lowitz dabei verschiedene Farbenveränderungen, die sehr wohl auf ein abgeändertes

Verhältniß des Sauerstoffes hinzudeuten scheinen. Als er nähmlich 40 Gran reines Titanoxyd im silbernen Tiegel mit vier Drachmen weißen, ätzenden Kali zusammenschmolz, so erhielt er, nach dem Erkalten, eine Masse, die auf der Oberfläche dunkelgrün war, in dem Augenblicke des Uebergießens mit Wasser aber schön roth wurde. Als nun die rothe Flüssigkeit schnell in ein erwärmtes Glas abgegossen wurde, erschien sie in solchem plötzlich mit einer schieferblauen Farbe. Es setzte sich zugleich eine Schicht eines weißen Bodensatzes ab, aus dieser lagerte sich ein violetter, und die darüberstehende Flüssigkeit wurde smaragdgrün, und nahm endlich eine gelbe Farbe an. Die verschiedenfarbigen Bodensätze verhielten sich bei der Untersuchung sämmtlich wie Titanoxyd. Das Titanium scheint also verschiedener Stufen der Oxydation fähig zu seyn, und mit verschiedenen Farben zu erscheinen.

§. 3736.

Das Titanium geht mit Schwefel eine Verbindung ein. Lampadius erhielt das Schwefeltitan (*Sulfur de titan.* Titanium sulphuratum), indem er schwefelsaures Titan, das zur Trockne abgeraucht war, mit Kohlenpulver in einen Kohlentiegel dem Gebläse aussetzte. Er fand, nach beendigter Arbeit, ein sprödes, metallisch-glänzendes Korn von schwarzer Farbe, das im Wasser nicht zerfiel, vor dem Löthrohre stark nach Schwefel dampfte, und ein weißes Titanoxyd hinterließ.

§. 3737.

Das Titan löset sich auf trocknem Wege in Schwefelkali leicht auf. Auch bei dem Kochen des Schwefelkali löset es sich auf, und giebt damit eine grüne, schwarze Flüssigkeit. — Auch die Hydrothion-Schwefel-Alkalien schlagen die Auflösungen des Titaniums in Säuren grünlich-schwarz nieder. Der Niederschlag soll aber, nach Lampadius, mit der Zeit wieder weiß werden.

§. 3738.

Fette Oele, Alkohol und Aether scheinen nicht auf das Titanoxyd zu wirken. Sein Verhalten gegen Phosphor verdient erst noch untersucht zu werden.

Titanium und andere Metalle.

§. 3739.

Die Verbindungen des Titanium mit andern Metallen sind noch zu untersuchen. Außer einigen Versuchen, die uns Lampadius mitgetheilt hat, ist davon nichts weiter bekannt. Dieser Chemiker verfuhr auf folgende Art, um eine Verbindung zu bewirken, er vermengte von dem, mit Kohle geröstetem und vorbereiteten Titanoxyde gleiche Theile mit dem andern Metalloxyde, machte das Ganze mit etwas Leinöl zu einer Paste, be-

deckte diese mit Glaspulver, und setzte sie im Kohlentiegel einem sehr heftigen Feuer aus. Die mehrsten Metalle wurden durch den Titanzusatz strengflüssig, und wollten kein Korn geben, das gehörig geflossen war, nur Eisen, Magnesium, Nickel und Uranium ausgenommen. — Eisen und Titanium geben ein hartes, dichtes, gutgeflossenes Korn, von einer weißen Farbe, das eine sehr gute Politur annahm, sehr spröde war, und einen körnigen Bruch besaß. Eben so verhielt sich die Verbindung mit dem Magnesium. Die Verbindung aber von Titanium und Nickel bestand aus kleinen, weißen Metallkörnern, die hier und da mit einer kupferfarbenen Haut bedeckt waren.

§. 3740.

Wenn man in die Auflösung des Titanoxydes in Salzsäure ein Zinnstäbchen stellt, so erscheint nach einiger Zeit in der Auflösung um das Zinnstäbchen herum eine schwache Rosenfarbe, die zuletzt in ein schönes Amathystroth übergeht. — Stellt man hingegen in das, mit destillirtem Wasser verdünnte salzsaure Titanium eine Zinkstange hinein, so erhält die Flüssigkeit erst eine violette, dann aber eine gesättigte, indigblaue Farbe. Nachdem die blaue Auflösung in eine offene Schaale ausgegossen, und der Wärme ausgesetzt worden, entfärbt sie sich allmählig nach und nach, und läßt einen weißen Niederschlag fallen, der sich wieder wie Titaniumoxyd verhält.

Tellurium.

§. 3741.

Das Tellurium (*Tellur.* Tellurium) ist ebenfalls ein Metall, dessen Entdeckung wir dem berühmten Klaproth verdanken. Zwar vermuthete vorher schon Herr von Müller: daß es eine besondere Substanz sey, und überließ die nähere Prüfung dem verewigten Bergmann: allein dieser wagte es nicht, ein bestimmtes Urtheil zu fällen. Im Jahr 1798. setzte Klaproth durch bestimmte und genaue Versuche die Eigenthümlichkeit dieses Metalles ausser allen Zweifel, und obgleich die große Seltenheit dieser Substanz der Grund ist, daß die Versuche mit derselben nicht vervielfältiget werden, so reichen doch die bekannten schon hin, es von allen andern Metallen zu unterscheiden.

Man findet das Tellurium in der Natur gediegen, (ehemahls unter dem Namen Aurum problematicum bekannt mit Eisen und Gold), als Schrifterz mit Gold, Blei und Silber, als Gelberz, mit Gold, Blei, Silber und etwas Schwefel und als Blättererz mit Blei, Gold, Silber, Kupfer und etwas Schwefel.

Ueber die siebenbürgischen Golderze, und das in ihnen enthaltene neue Metall; vom Herrn Prof. Klaproth; in von Crells chem. Annal. 1798. B. I. S. 91. ff. Untersuchung der siebenbürgischen Golderze; von ebendems. in seinen *Beitr. zur chem. Kenntniss der Mineral.* B. III. S. 1. ff. Ueber das Tellur; vom Herrn Richter, in dessen Abhandl.

über die neuern Gegenst. der Chemie. St. X. S. 160. ff.

§. 3742.

Um das Tellurium in reiner, metallischer Gestalt darzustellen, verfährt man, nach Klaproth, auf folgende Art. Das so viel als möglich vom Ganggestein gereinigte Tellur wird mit salpetrigtsaurer Salzsäure übergossen, und in gelinder Digestion im Sandbade aufgelöst und filtrirt. Hierbei löset sich der metallische Gehalt vollkommen auf, und die noch dabei befindlichen kleinen Quarzkörner bleiben auf dem Boden liegen. Die filtrirte Flüssigkeit wird nun mit so viel Wasser verdünnt, als sie ertragen kann, ohne getrübt zu werden, und so lange mit ätzendem, im Wasser gelösten Kali versetzt, bis der dadurch entstehende, weiße Niederschlag so weit wieder verschwindet, daß nur ein dunkelbrauner, schlammichter Rückstand bleibt, der aus Eisen und Gold besteht. Jetzt wird die Flüssigkeit, welche das Telluroxyd in Kali aufgelöst enthält, sorgfältig mit Salzsäure gesättiget, worauf das Oxyd als ein weißes Pulver niederfällt, das gut ausgewaschen und getrocknet wird. — Um es in metallischen Zustand zu versetzen, befeuchtet man es mit einem fetten Oele, bringt es in eine kleine Glasretorte, fügt eine Vorlage an, und erhitzt es in mäßig verstärktem Feuer. Nach geschehener Verkohlung des Oels sieht man das Gewölbe der Retorte sich, wie bei der Destillation des Quecksil-

ders mit glänzenden Metalltröpfchen belegen, und nach dem Erkalten findet man das Metall mit einer glänzenden, meist krystallinischen Oberfläche. Anstatt des Oels dient bequemer noch das Kohlenpulver, nur darf man auf 100 Theile Telluroxyd nicht mehr als 8 bis 9 Theile Kohlenpulver anwenden, wenn man ein zusammengeflossenes Korn erhalten will.

§. 3743.

Die Farbe des Telluriums im reinen, metallischen Zustande ist ziemlich weiß. Es hat einen sehr starken Metallglanz. Der Bruch ist geradblättrig, mit stark spiegelnden Bruchflecken. Bei dem ruhigen Erkalten nimmt es eine krystallinische Oberfläche an. Es ist spröde und leicht zerbrechlich.

§. 3744.

Das Tellurium besitzt unter allen schmelzbaren Metallen das geringste specifische Gewicht, es verhält sich nämlich zum destillirten Wasser wie 6,115 zu 1000. Es gehört ferner zu den leichtflüßigern, oder denjenigen Metallen, die vor dem Glühen in Fluß gerathen. Es schmelzt zwar etwas später, als das Blei, aber doch viel früher, als das Spiesglanz.

§. 3745.

Auf der Kohle vor dem Löthrohre entzündete sich das Tellurium mit einer Heftigkeit und mit lebhafter,

lichtblauer, am Rande grünlicher Flamme, und verdampft gänzlich unter Gestalt eines grauweißen Rauchs, der die Kohle zunächst mit einem weißen, an den entferntern Stellen aber bläulichen Anfluge belegt, und sich besonders auch durch einen eignen, rettigartigen Geruch auszeichnet. Hält man mit dem Verblasen früher ein, ehe es gänzlich verdampft ist, so gerinnt die Oberfläche dendritisch strahlig, wobei es gemeiniglich pfauenschweifig anläuft.

§. 3746.

Wird das, aus den Säuren durch Alkalien niedergeschlagene Telluroxyd auf die Kohle vor das Löthrohr gebracht, so wird es wieder hergestellt, allein es entzündet sich bald von neuem und wird verflüchtiget. Wenn aber das Telluroxyd für sich in einer Glasretorte dem Feuer ausgesetzt wird, so schmelzt es bald, und erscheint nach dem Erkalten mit einer strohgelben Farbe und strahligem Gefüge.

§. 3747.

Gleiche Theile Tellurium und Schwefel schmelzen leicht zusammen und geben ein Schwefeltellur (*Sulfure de tellur.* Tellurium sulphuratum), das ein bleifarbenes, strahligtes Ansehen besitzt. Wird diese Verbindung in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, so sublimirt sich ein Theil Schwefel, und setzt sich im Retortenhalse als eine dichtgeflossene, braune Masse an.

Auf dem Boden der Retorte findet man das Schwefeltellur jetzt als eine stahlgraue, nur halb geflossene, poröse Masse, von mäßigem Metallglanze.

§. 3748.

Ob der Schwefelkali auf trocknem Wege das Tellurmetall auflöst, verdient erst noch untersucht zu werden. In den Auflösungen des Telluriums in den Säuren bringen die Schwefelalkalien mehr oder weniger braune oder schwarze Niederschläge hervor, die auf der Kohle mit lichtblauer Flamme verbrennen, und sich wie Schwefeltellur verhalten.

Tellurium und Säuren.

§. 3749.

Wird eine geringe Menge Tellurium mit einer hundertmal größern Menge konzentrirter Schwefelsäure in einem verschlossenen Glase kalt übergossen, so färbt sich diese nach und nach mit schöner und gesättigter, amethystrother Farbe. Durch Hinzuthun einer geringen Menge Wasser verschwindet diese Farbe, und das wenige aufgelöste Metall scheidet sich in schwarzen Flocken wieder ab. Auch die Hitze zerstöhrt die rothe Farbe, und der aufgelöste Theil fällt als ein weißes Oxyd nieder.

§. 3750.

Wird hingegen die Schwefelsäure vorher mit 2 oder 3mal so viel Wasser verdünnt, und mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, so löset sie das Tellurium in größerer Menge auf, und die Flüssigkeit enthält wahrscheinlich schwefelsaures Tellurium (*Sulfate de tellur.* Tellurium sulphuricum). Aus dieser Auflösung schlagen die Alkalien ein weißes Telluroxyd nieder, das nun in den Säuren leicht auflöslich ist, ohne daß man nöthig hat, Salpetersäure hinzuzusetzen.

§. 3751.

Die Salpetersäure löset das Tellurium leicht auf, und giebt damit eine klare, farbenlose Flüssigkeit, die durch Wasser nicht gefärbt wird. In der unverdünnten Auflösung finden sich nach einiger Zeit weiße, sehr zarte und leichte, nadelförmige Krystalle, die salpetersaures Tellurium (*Nitrate de tellur.* Tellurium nitricum) sind.

§. 3752.

Nach Richter schlägt das phosphorsaure Kali aus der Auflösung des Telluriums in Salpetersäure ein phosphorsaures Tellurium (*Phosphate de tellur.* Tellurium phosphoricum) nieder, das im Wasser sich sehr schwer löset. Das arseniksaure Kali, das molybdänsaure Kali und das wolframsaure Kali

zersetzen das salpetersaure Tellurium ebenfalls, und das entstandene **arsenik saure Tellurium** (*Arseniate de tellur.* Tellurium arsenicicum), das **molybdänsaur Tellur** (*Molybdate de tellur.* Tellurium molybdaenicum) und das **wolfram saure Tellur** (*Tunstate de tellur.* Tellurium wolframicum) sind sämmtlich weiß, und im Wasser sehr schwer löslich.

§. 3753.

Auch das chromiumsaure Kali schlägt das salpetersaure Tellurium nieder, und scheidet ein **chromiumsaures Tellurium** (*Chromate de tellur.* Tellurium chromicum) ab, das ein gelbes, im Wasser schwer lösliches Pulver darstellt.

§. 3754.

Die Salzsäure löset das Tellurium bei dem Zusatze von etwas Salpetersäure leicht auf, und liefert eine wasserhelle, ungefärbte Flüssigkeit. Wird diese mit Wasser verdünnt, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich aber in sehr vielem Wasser fast ganz wieder löst. Wird hingegen die konzentrirte Auflösung anstatt des Wassers mit Alkohol versetzt, so bleibt wenig oder gar kein Telluroxyd in der Auflösung zurück. Ein solcher, durch das bloße Füllen mit Wasser oder Alkohol erhaltene Niederschlag ist aber nicht reines Telluroxyd, sondern enthält noch Salzsäure, und ist als ein eignes

salz-

salzsaures Tellurium (*Muriate de tellur au minimum d'acide*) anzusehen.

§. 3755.

Die Alkalien schlagen das Telluroxyd rein aus der Auflösung desselben in salpetrigter Salzsäure nieder, und hundert Theile Tellurium gaben hundert und zwanzig Theile wohlausgewaschenes und getrocknetes Telluroxyd.

§. 3756.

Die Auflösungen des Telluriums in den Säuren erleiden durch reines, blausaures Kali durchaus keine Fällung oder Trübung. — Der Galläpfelaufguß aber bringt in denselben einen isabellgelben Niederschlag hervor.

§. 3757.

Zink und Eisen schlagen das Tellurium aus den Auflösungen in den Säuren metallisch nieder, als ein gelbes Pulver, das durch das Reiben Metallglanz erhält. Auf der Kohle läuft es sogleich in Metallkügelchen zusammen. Zinn und Spiesglanz schlagen es auch metallisch nieder. Die Fällung durch letzteres Metall ist der überzeugendste Beweiß, daß dieses Metall kein verlarvtes Spießglanz ist, wie man vormahls vermuthete. — Auch das Kupfer schlägt das Tellurium metallisch nieder.

§. 3758.

Wenn man eine Stange Phosphor in die Auflösung des Telluriums in Salzsäure stellt, so wird allmählig

das Metall ausgeschieden, und legt sich in metallischen Blättchen an.

§. 3759.

Die Verbindungen des Telluriums mit andern Metallen sind noch nicht untersucht worden, indeß merkt Klaproth an: daß es zum Quecksilber nur eine geringe Verwandtschaft zu besitzen scheine. Ein Theil Tellur wurde in gelinder Wärme geschmolzen, und mit fünf Theilen Quecksilber versetzt, allein es bildete sich kein Amalgama, sondern nur ein Gemenge von abgesonderten Quecksilberküchelchen und Körnern des wieder erhärteten Telluriums.

Chromium.

§. 3760.

Das Chromium (*Chrome.* Chromium) hat man noch nicht in der Natur im metallischen Zustande angetroffen, sondern immer mit Sauerstoff verbunden, entweder als grünes Oxyd, oder als rubinrothe Säure (§. 327.). So viele Eigenschaften dieser neuentdeckten Substanz uns auch schon der Fleiß der Chemiker hat kennen lernen, so viel bleibt noch zu entdecken übrig, und leider läßt die Seltenheit dieser Substanz befürchten, daß wir das Verhalten des Chromiums im metallischen Zustande gegen Säuren, Metalle und andere Körper, die verschiedenen Zustände seiner Oxydation u. s. w. sobald nicht werden kennen lernen. Die Ei-

genschaften der Chromiumsäure, ihr Verhalten gegen Alkalien, und zu den andern Metalloxyden, so wie das Verhalten der Chromiumsäure zu einigen andern Säuren haben wir, so viel davon jetzt bekannt ist, in den vorhergehenden Abschnitten erzählt. Es bleibt uns also noch übrig, das nachzutragen, was wir von seinem metallischen Zustande wissen.

Die Litteratur über das Chromium s. §. 327. 331. 1194. und unter den §. §. dieses Bandes.

§ 3761.

Nach Vauquelin erhält man das metallische Chromium aus der Chromiumsäure, wenn man diese in einen Kohlentiegel bringt, denselben in einen andern Schmelztiegel setzt, der mit Kohlenpulver gefüllt ist, und einem halbstündigen, starken Schmiedefeuer aussetzt. Man findet, nach Beendigung der Arbeit, eine metallische weißgraue Masse, die aus nadelförmig unter einander verwebten Theilen besteht, welches das Chromium ist.

§. 3762.

Dieses metallische Chromium ist weiß, ziehet sich etwas ins Graue, ist sehr zerbrechlich, feuerbeständig und krystallisirt in Nadeln. Vor dem Löthrohre überzieht es sich mit einer pfirschblüthfarbenen Rinde, die in der Kälte grün wird. Wird das oxydirte Metall mit etwas boraxsauerm Natrum geschmolzen, so giebt es ein smaragdgrünes Glas.

§. 3763.

Die Säuren wirken auf das Chromium wenig, die Salpetersäure ausgenommen. Durch Destillation eines Theils dieses Metalles mit 20 Theilen Salpetersäure bis zur Trockniß, und fünf bis sechsmalige Wiederholung dieser Behandlung gelang es Vauquelin, ein orangefarbenes Pulver zu erhalten, das anfangs grün war. Im Wasser löste es sich auf, verband sich mit Alkalien, und verhielt sich ganz wie Chromiumsäure.

§. 3764.

Dem Grafen Moußin Pouschkin hat die Darstellung des Chromiums aus der Chromiumsäure nicht gelingen wollen, und selbst Vauquelin konnte aus dem Chromiumoxyde kein metallisches Chromium erhalten. Richter vermuthet daher nicht ohne Grund, daß das Vauquelinsche Metall mit Blei verunreiniget gewesen sey, und daß er mit einer bleihaltigen Chromiumsäure gearbeitet habe. Dieses Blei ist vielleicht die Ursache, warum sich die Chromiumsäure reduziren ließ. Denn es ist bekannt, daß Metalloxyde, die entweder schwer zu reduziren sind, oder wenn auch dieser Fall nicht statt findet, jedoch Metalle liefern, die in einem gewissen Feuersgrade sich verflüchtigen, weit leichter ein Metall liefern, wenn sie mit einem andern Metalle in Verbindung treten, das leichter aus seinem Oxyde zu reduziren und feuerbeständiger ist. — Wenn aber auch bis jetzt noch kein reines, metallisches Chro-

mium dargestellt worden ist, so ist doch die metallische Natur dieser Säure hinlänglich erwiesen.

Richter über die neuern Gegenstände der Chymie. St. X. S. 76.

Columbium.

§. 3765.

Das Columbium (*Columbium*) ist ein Metall, welches erst vor kurzem Carl Hatchett in einem amerikanischen Eisenerze von Massachusets entdeckt hat, und zwar ist es noch nicht in Gestalt eines Metalles, sondern nur in Gestalt einer Säure dargestellt worden, der man den Namen Columbiumsäure (*Acide columbique.* Acidum columbium) ertheilt hat. Die angestellten Versuche scheinen nun zwar allerdings die Eigenthümlichkeit dieser Substanz zu beweisen, allein es bleibt noch immer die Möglichkeit übrig, daß sie ein Compositum aus verschiedenen einfachen Substanzen ist.

On the properties, and habitudes of the metallic substance lately discovered by *Charles Hatchett*, and by him denominated Columbium; vorgelesen in der Königl. Societät der Wissenschaften d. 26. Nov. 1801. im Auszuge in von Crells chem. Annal. 1802. B. I. S. 197. ff. *Annales de chimie.* Tom. XLII. S. 153 ff. ausgezogen aus *Nicholson Journal.* 1802.

§. 3766.

Das Fossil, in dem sich diese neue metallische Substanz befindet, ist schwer, von dunkelgrauer Farbe, und hat einige Aehnlichkeit mit dem sibirischen, chromiumsauren Eisen. Die Schwefelsäure, Salpetersäure und die Salzsäure äusserten nur eine schwache Wirkung auf dieses Fossil, und lösten nichts als einige Eisentheile auf.

§. 3767.

Wenn man einen Theil dieses Fossils mit 4 bis 5 Theilen Kali schmilzt, so wird es zum Theil zersetzt. Will man aber eine vollkommene Zerlegung desselben bewirken, so muß man es wechselsweise mit Kali schmelzen, und mit Salzsäure übersetzen, wodurch das Eisen ausgeschieden wird.

§. 3768.

Während dem Schmelzen entweicht Kohlenstoffsäure, und das Fossil wird zum Theil durch eine metallische Säure neutralisirt, die nach der Auflösung im Wasser vermittelst eines Ueberschusses von Salpetersäure abgesondert werden kann, wo sie alsdann in Form eines starken, flockigten Niederschlags erscheint.

§. 3769.

Das Erz enthält mehr als drei Viertel von dieser Säure mit Eisen verbunden, und ist also als ein columbiumsaures Eisen anzusehen.

§. 3770.

Der weiße Niederschlag ist in kochender Salpetersäure nicht auflöslich, und bleibt vollkommen weiß.

Allein wenn er frisch vom Kali abgesondert ist, so löset er sich in kochender Salzsäure, und in stark erhitzter Schwefelsäure auf.

§. 3771.

Werden die Auflösungen in Säuren mit Alkalien gesättiget, so entsteht ein weißer Niederschlag; blausaures Kali bildet einen grünen Niederschlag, Galläpfeltinktur einen orangefarbenen. Wird Wasser in großer Menge zugesetzt, so wird diese Substanz in Gestalt eines schwefelsauren Metalles niedergeschlagen, das, sobald es trocken wird, aus dem Weißen ins Blaue und endlich ins Graue übergeht.

§. 3772.

Zink bildet einen weißen Niederschlag, und dieser löset sich in Kali und Natrum auf nassem Wege auf. Mit ersterm giebt er ein glänzendes, schuppigtes Salz, welches äusserlich der Boraxsäure nicht unähnlich ist.

§. 3773.

Die Säuren scheiden die Columbiumsäure aus der Verbindung mit Alkalien in Gestalt eines weißen Pulvers ab. Werden die Säuren auch im Uebermaaße zugesetzt, so lösen sie diese Substanz nicht auf, außer wenn sie erhitzt werden, und dasselbe beobachtet man, wenn man Alkalien im Uebermaaße zu den Säuren hinzusetzt (?)

§. 3774.

Der Zusatz von hydrothionsaurem Ammoniak zu den alkalischen Auflösungen der Columbiumsäure bildet einen chocoladefarbenen Niederschlag.

§. 3775.

Das Ammoniak verbindet sich mit dem weißen Niederschlage nicht. — Durch den Zusatz von blausaurem Kali oder Galläpfeltinktur wird in den alkalischen Auflösungen keine Veränderung bewirkt, außer wenn noch eine Säure hinzugesetzt wird, und dann werden grüne oder orangefarbene Niederschläge erhalten.

§. 3776.

Die Auflösung in den Säuren und Alkalien sind farbenlos. — Der Schwefel verbindet sich auf dem trocknen Wege nicht mit dem weißen Niederschlage.

§. 3777.

Mit phosphorsaurem Ammoniak bildet der weiße Niederschlag im Flusse ein, ins Purpurrothe fallendes Glas.

§. 3778.

Der weiße Niederschlag färbt die Lakmustinktur, und andere blaue Pflanzensäfte roth — und scheint sich schwer in metallischen Zustand bringen zu lassen.

§. 3779.

Sollte der weiße Niederschlag wohl nicht eher für ein Oxyd, als für eine Säure angesehen werden, und die Röthung blauer Pflanzensäfte von anhängender Säure abzuleiten seyn?

Tantalum.

§. 3780.

Das Tantalum ist ein Metall, welches so eben Herr Eckeberg in Schweden entdeckt hat. Die Eigenschaften desselben sind noch unbekannt, da der Verfasser bis jetzt seine Versuche noch nicht dem Drucke übergeben hat.

Digitized by Google